HAL
open science

Etude des propriétés thermiques de nanofils type Bi2Te3

Isabela Branescu

To cite this version:

Isabela Branescu. Etude des propriétés thermiques de nanofils type Bi2Te3. Génie des procédés. 2014. hal-01835307

HAL Id: hal-01835307

https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01835307v1

Submitted on 11 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Etude des propriétés thermiques de nanofils type Bi_2Te_3

Rapport pour l'obtention du diplôme d'ingénieur de l'Université de Lorraine et la validation du Master Mécanique et Energétique

Présenté par

Isabela BRANESCU

Encadré par

Konstantinos TERMENTZIDIS et David LACROIX

Février - Août 2014

- Laboratoire d'Energetique et de Mécanique Théorique et Appliquée - UMR 7563 - CNRS

Table des matières

I Étude numérique **3**

1 Contexte nanostructures et conductivité thermique **5**

1.1 Phonons 5

1.1.1 Introduction 5

1.1.2 Approche théorique 1D [1] 5

1.1.3 Généralisation d'un cristal 3D 7

1.2 Capacité calorifique associée aux phonons selon le modèle de Debye . . . 9

1.3 Modèle de Debye 9

1.4 Interaction électron/phonon 11

1.5 Nanostructures 12

1.5.1 Introduction 12

1.5.2 Exemples 12

1.6 Interaction phonon nanostructures 13

1.6.1 Interactions phonon-phonon 13

1.6.2 Influence de la nanostructuration sur les propriétés thermiques . 14

2 Dynamique moléculaire **17**

2.1 Principe de base 17

2.2 Structure et potentiels interatomique 18

2.3 Ensembles thermodynamiques 20

2.4 Différents programmes utilisés en dynamique moléculaire 21

3 Méthode NEMD **23**

3.1 Introduction : dynamique moléculaire et thermique 23

3.2 Principe de base 23

3.3 Quantité mesurée 26

4 Analyse des résultats **29**

4.1 Introduction par rapport à la structure de Bi_2Te_3 29

4.2 Simulations - structure de 3840 atomes 31

4.3 Simulations - structure de nanofil 34

II Etude bibliographique **43**

5 Bismuth telluride 3D structures **47**

6 Bismuth telluride 2D structures **51**

7 Bismuth telluride 1D structures **55**

8 Bi_2Te_3 mixed nanostrucures **59**

Nomenclature

Symbole	Unités	Description
v	$\mathrm{m \cdot s^{-1}}$	Vitesse
t	s	Temps
E	J	Énergie
k	W/(mK)	Conductivité thermique
∇	-	Opérateur gradient
k_B	$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$	Constante de Boltzmann
T	K	Température

Lettres Grecques

Symbole	Unités	Description
ϵ	$-$	Émissivité
η	$\mathrm{cm^{-1}}$	Nombre d'onde
λ	m	Longueur d'onde
ν	$\mathrm{s^{-1}}$	Fréquence
ω	$\mathrm{rad \cdot s^{-1}}$	Pulsation
τ	s	Temps de relaxation
Λ	m	Libre parcours moyen

Constantes

Symbole	Unités	Valeur	Description
c_0	$\mathrm{m \cdot s^{-1}}$	$2.997\,92 \times 10^{8}$	Vitesse de la lumière dans le vide
k	$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$	$1.380\,66 \times 10^{-23}$	Constante de Boltzmann
h	$\mathrm{J \cdot s}$	$6.626\,08 \times 10^{-34}$	Constante de Planck
σ	$\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$	5.6706×10^{-8}	Constante de Stefan
S	μV/K	-230	Coefficient de Seebeck pour n-type Bi_2Te_3

Acronymes

ETB	Equation de Transport de Boltzmann
SR/SL	Super-réseaux
ZT	Figure de merit
TCG	Théorie Cinétique des Gaz
MC	Monte Carlo
NP	Nanoplate
DM	Dynamique Moléculaire
NEMD	Non-Equilibrium Molecular Dinamics Method
EMD	Equilibrium Molecular Dinamics Method

Introduction

Au cours des dernières décennies le développement très rapide des technologies liées à la micro-électronique a accru considérablement la puissance des ordinateurs permettant notamment la mise en place de nouvelles techniques de résolution numérique des problèmes physiques. Désormais, la simulation numérique est devenue un outil classique pour décrire et caractériser les évolutions et le comportement d'un système physique.

La problématique des transferts thermiques s'intéresse au transfert de chaleur dans les matériaux solides, fluides et gazeux. Les principaux porteurs de chaleur dans les solides cristallins sont les électrons et les phonons. Si les premiers prédominent dans les matériaux métalliques, les seconds prédominent dans les matériaux semi-conducteurs et isolants.

A l'échelle nanométrique, les lois macroscopiques du transfert de chaleur sont insuffisantes pour rendre compte de certains effets mesurés expérimentalement. En particulier, à partir d'une certaine réduction des dimensions caractéristiques, la conductivité thermique n'est plus une propriété intrinsèque des matériaux. Elle est une fonction explicite des dimensions. En l'occurrence, elle dépend du diamètre pour les nanofils et de l'épaisseur pour les nanofilms. Ce point est de première importance car il guide la recherche en science des matériaux quant à l'élaboration de matériaux avec des conductivités thermique plus faibles ou plus importante que celle de leur massif équivalent.

L'efficacité thermoélectrique d'un matériau est donnée par la figure de mérite $ZT = S^2\sigma T/k$, avec S le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, T la température et k la conductivité thermique. Pour avoir des matériaux thermoélectriques ayant un facteur de mérite élevé, le coefficient de Seebeck doit être élevé et le rapport σ/k faible. Le meilleur matériau ayant un facteur de mérite élevé à 300 K est le Bi_2Te_3, avec un ZT $\simeq 1$. Les propriétés thermiques de ce type de matériau ont été considérées par plusieurs physiciens au cours de ces dernières décennies. De ce fait le Bi_2Te_3 est devenu un matériau modèle permettant de valider et de tester différentes théories sur les thermoélectriques fonctionnant à température ambiante.

L'objectif de ce rapport est de trouver la conductivité thermique pour différentes structures de nanofils ayant différents angles d'inclinaison constitué de Bi_2Te_3.

La première partie rappelle la théorie et les modelés. Elle est utilisée dans les simulations de nanofils de Bi_2Te_3. Dans cette partie, les résultats obtenus pendant le stage sont aussi présentés. La deuxième partie contient un rapport bibliographique qui donne les résultats trouvés dans la littérature pour différentes simulations de Bi_2Te_3. Ils complètent l'étude numérique.

Mots-clés : transfert de chaleur, échelle nanométrique, nanofil, conductivité thermique.

Abstract

In recent decades the rapid development of technologies related to microelectronics increased considerably the power of computers to include the development of new techniques for numerical solution of physical problems. Henceforth, numerical simulation has become a standard tool to describe and characterize the evolution and behavior of a physical system.

The problematic of heat transfer is concerned with heat transfer in fluids, and gas solid materials. The main carriers of heat in crystalline solids are represented by the electrons and the phonons. If the first ones dominate in the metallic materials, the second ones predominate in the semi-conductors and insulating materials.

At the nanoscale, the macroscopic laws of heat transfer are insufficient to explain certain effects measured experimentally. Particularly, with a certain reduction of the characteristic dimensions, the thermal conductivity is not an intrinsic property of the materials. It is an explicit function of the dimensions. In this case, it depends on the diameter for the nanowires and on thickness for nanofilms. This is very important because it guides the science's research to the development of materials with lower or higher thermal conductivities than that of the equivalent massive.

The thermoelectric efficiency of a material is given by the figure of merit $ZT = S^2\sigma T/k$, with S the Seebeck coefficient, σ the electrical conductivity, T the temperature and k the thermal conductivity. For thermoelectric materials with high figure of merit, the Seebeck coefficient should be raised and the ratio σ/k low. The best material having a high figure of merit at 300 K is Bi_2Te_3, with a ZT $\simeq$ 1. The thermal properties of this material have been considered by several physicists over the past decades. Thus the Bi_2Te_3 became a model material for validating and testing different theories on thermoelectric materials at room temperature.

The objective of this report is to find the thermal conductivity for various structures of nanowires with different angles consisting of Bi_2Te_3.

The first part reviews the theory and the models used. It is used in simulations of Bi_2Te_3 nanowires. In this section, the results obtained during the stage are also presented. The second part contains a bibliographic report that gives the results found in the literature for different simulations of Bi_2Te_3. They complete the numerical study.

Keywords : nanoscale, phonons, nanowires, thermal conductivity.

Première partie

Étude numérique

Chapitre 1

Contexte nanostructures et conductivité thermique

1.1 Phonons

1.1.1 Introduction

Les phonons sont les modes propres de vibrations engendrés par les vibrations des atomes dans une structure cristalline. Il s'agit de quasi-particules caractérisées par leur énergie : $\hbar\omega$, où ω est la pulsation. Ces pulsations sont quantifiées par les propriétés du cristal (type et nombre d'atomes, nombre de liaisons). Une description complète fait intervenir leur vecteur d'onde $\mathbf{K}$ - auquel on associe la quantité de mouvement $\hbar\mathbf{K}$ - et la polarisation, soit j, qui décrit la façon dont les atomes vibrent les uns par rapport aux autres.

Table 1.1 – Correspondance onde particule.

Grandeurs ondulatoires	Grandeurs corpusculaires
Pulsation ω	Energie $\hbar\omega$
Vecteur d'onde $\mathbf{K}$	Impulsion $\hbar\mathbf{K}$

Les notions qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques des solides sont :
- la capacité calorifique ;
- la conductivité thermique ;
- la conductivité électrique.

1.1.2 Approche théorique 1D [1]

On considère dans un premier temps un cristal à une dimension géométrique et ayant 2 atomes par maille élémentaire, tel que décrit sur la figure 1.1.

Il y a deux types d'atomes : les atomes « noirs »(de masse M_1 et on note u_1, u_{s+1}....leurs

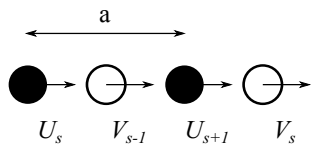

FIGURE 1.1 – Schéma du cristal 1D étudié.

déplacements par rapport à leurs positions à l'équilibre), et les atomes « blancs »(de masse M_2 et de vitesse v_s, v_{s-1}). Si on suppose que les atomes blancs et les atomes noirs sont couplés par une constante de rappel C et que chaque plan n'interagit qu'avec ses plus proches voisins, on a :

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C\left(v_s + v_{s_{-1}} - 2u_s\right) \tag{1.1}$$

et

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C\left(u_s + u_{s_{+1}} - 2v_s\right) \tag{1.2}$$

Après résolution du système d'équations donnant la position des atomes, on obtient deux valeurs possibles pour la pulsation ω :

$$\omega^2 = C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2}\left(1 - \cos Ka\right)}\right) \tag{1.3}$$

où K représente la norme du vecteur d'onde.
Par conséquent,cette relation est paire et $2\pi/a$ - périodique, donc il s'agit de la première zone de Brillouin :

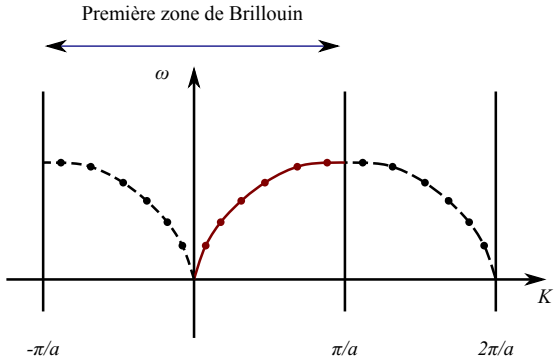

FIGURE 1.2 – Courbes de dispersion des vibrations dans un réseau linéaire ayant deux atomes par maille.

Le segment délimité par $K = -\frac{\pi}{a}$ et $K = +\frac{\pi}{a}$, où a est le paramètre de maille, est appelé première zone de Brillouin.
Près de l'origine, $Ka \approx 0$ et les deux solutions peut être approchées par un développement limité telles que :

$$\omega_+^2 = 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \tag{1.4}$$

$$\omega_-^2 = \frac{C}{2\left(M_1 + M_2\right)} K^2 a^2 \tag{1.5}$$

Sur la branche acoustique, les atomes vibrent en phase. Sur la branche optique, ils vibrent en opposition de phase.

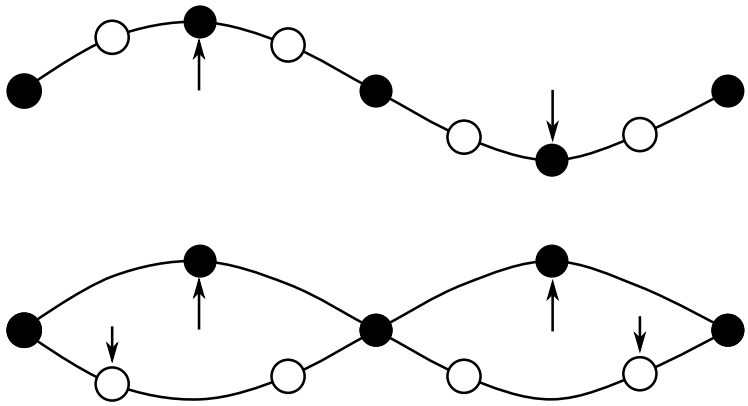

FIGURE 1.3 – Vibrations 1D transverses pour les branches acoustiques (haut) et optiques (bas).

Il y a un nombre fini de modes de vibration par zone de Brillouin. La distance entre deux modes successifs dans l'espace réciproque est $\frac{2\pi}{L}$. Le nombre de modes par zone et par branche est donnée par la relation :

$$N_m = \frac{2\pi/a}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = N - 1 \tag{1.6}$$

Finalement, il y a $N_m = N - 2$ modes de vibration.

1.1.3 Généralisation d'un cristal 3D

Dans un cristal à trois dimensions (3D), l'espace réciproque l'est également. Aux modes acoustiques et optiques que l'on a en 1D s'ajoutent dans chaque cas 2 modes transverses polarisés, comme illustrés sur la figure 1.4 .

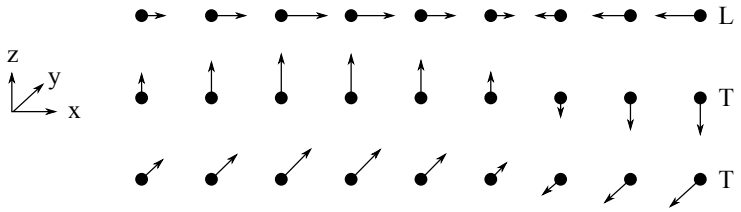

FIGURE 1.4 – Le mode de vibration longitudinal (L) et les 2 modes transverses (T) d'un réseau 3D.

Il y deux modes transverses et un seul longitudinal dans le cas d'un cristal ayant deux atomes par maille.
On peut montrer d'une manière générale que si la maille élémentaire contient p atomes, les courbes de dispersion sont constituées de $3p$ branches, dont 3 branches acoustique

et $3p - 3$ branches optiques. Cela donne bien, pour $p = 2$, 3 branches acoustiques et 3 branches optiques. Ceci est, par exemple, le cas du silicium cristallin.

1.2 Capacité calorifique associée aux phonons selon le modèle de Debye

La capacité calorifique représente la possibilité qu'a un corps d'absorber l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.
Pour expliquer la dépendance de la capacité calorifique des solides en fonction de la température à partir de l'étude des vibrations du réseau cristallin, deux modèles font figure de référence : le modèle d'Einstein proposé en 1907 [2], et celui de Debye, proposé en 1912 [3]. Le modèle d'Einstein est basé sur deux hypothèses :
-chaque atome du réseau cristallin se comporte comme un oscillateur harmonique quantique tridimensionnel
-les atomes vibrent tous à la même fréquence.

Dans les domaines des hautes températures on utilise la loi de Dulong et Petit [1] et dans les domaines des basses températures on préfère utiliser le modèle de Debye ou le modèle d'Einstein.
Le modèle de Debye fait l'hypothèse que tous les phonons ont la même vitesse.

1.3 Modèle de Debye

On adopte, pour chacune des branches acoustiques, la relation de dispersion :

$$\omega = vk \tag{1.7}$$

avec v la vitesse du son. En utilisant cette relation, on peut écrire la formule de la densité d'état comme :

$$D_p(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \tag{1.8}$$

On peut définir une pulsation maximale appelée *fréquence de coupure* ω_D qui est valable pour un cristal qui contient N mailles. On a alors N modes de phonons acoustiques.
Ce calcul est possible en intégrant la densité de modes depuis la fréquence nulle, jusqu'à ω_D.
On peut définir une température dite de Debye, notée T_D, donnée par :

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2}\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{e^x - 1} d\omega = 9Nk_B\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\omega_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} dx \tag{1.9}$$

où

$$T_D = \frac{\hbar v}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \tag{1.10}$$

1. Loi thermodynamique empirique stipulant que la capacité calorifique molaire C_p des éléments solides est voisine de $3R = 25$ J K^{-1} mol^{-1}

Avec $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

La capacité calorifique d'un solide quelconque selon les deux modèles : celui de Debye et celui d'Einstein est tracée sur la figure 1.5). Le modèle d'Einstein donnent des résultats relativement proches des mesures expérimentales. Celui de Debye décrit convenablement le comportement aux basses températures alors que celui d'Einstein est plus précis pour les hautes températures. Ceci s'explique par le fait qu'aux basses températures, seuls les niveaux acoustiques sont peuplés (décrits par le modèle de Debye). Les modes optiques sont accessibles quand la température augmente. Leur énergie étant plus importante que celles des modes acoustiques, la contribution des modes optique est prépondérante à haute température, de telle sorte que le modèle d'Einstein rend mieux compte des états occupés quand la température est élevée.

Ce graphique a été réalisé après avoir calculer le ratio entre les deux modèles. Donc :

$$\frac{T_E}{T_D} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \tag{1.11}$$

avec T_E la température d'Einstein. On remarque que pour les basses températures, les deux modèles diffèrent. En revanche, pour des températures élevées les deux modèles rejoignent la loi de Dulong et Petit.

On constate que pour $\frac{T}{T_D} < 0.1$, la capacité calorifique est proportionnelle au cube de la température. L'expression de l'énergie totale calculée avec le modèle de Debye permet de retrouver cette loi :

$$C_v = 234 N k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \tag{1.12}$$

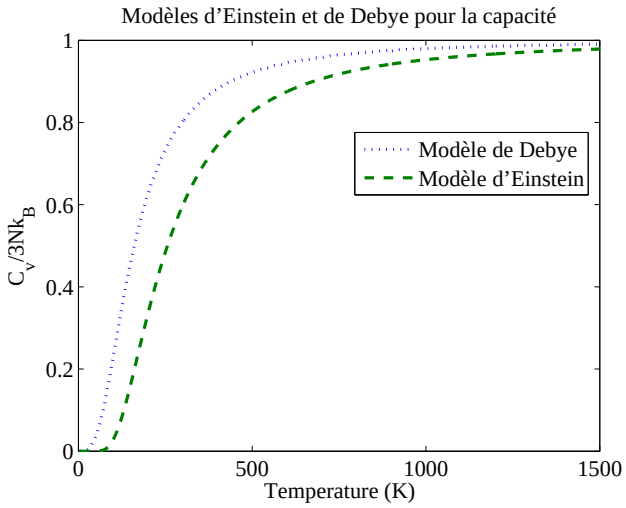

FIGURE 1.5 – Capacité calorifique selon les modèles de Debye et d'Einstein, par rapport à la température divisée par la température de Debye.

1.4 Interaction électron/phonon

Les principaux porteurs de chaleur dans les solides cristallins sont les électrons et les phonons. Les premiers prédominent dans les matériaux métalliques et les seconds dans les matériaux semi-conducteurs et isolants. Le couplage électron-phonon peut jouer un rôle important. L'intégration de ce type d'interaction dans les simulations est difficile et plusieurs équipes au niveau international travaillent sur de telles problématiques. Une interaction électron-réseau se traduit par le gain ou la perte d'un quantum d'énergie, $\hbar\omega$.
Si l'on désigne par E - l'énergie, $\vec{k}$ - le vecteur d'onde de l'électron avant interaction, $\vec{q}$ - le vecteur d'onde du phonon, l'interaction peut être décrite par :

$$E^{'} = E \pm \hbar\omega \tag{1.13}$$

$$\vec{k'} = \vec{k} \pm \vec{q} + \vec{Q} \tag{1.14}$$

où $\vec{Q}$ est un vecteur du réseau réciproque.

1.5 Nanostructures

1.5.1 Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les progrès rapides réalisés dans le domaine des technologies de nano-fabrication ont permis la conception de nanostructures (nanofils, nanoobjets et super-réseaux) susceptibles d'être intégrées dans les dispositifs micro-électroniques, thermoélectriques et photovoltaïques (Figure 1.6).

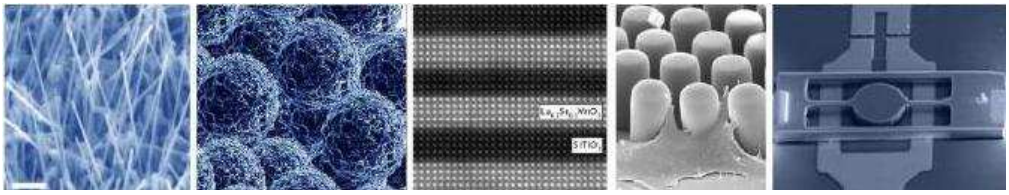

FIGURE 1.6 – Exemples de nanostructures et de matériaux nanostructurés. De gauche à droite : nanofils, nanoparticules, super-réseaux, intégration de nano-objets, nano-systèmes-électro-mécanique.

Les études expérimentales à ces échelles ne sont pas toujours disponibles ou appropriées. Cela rend la modélisation et la simulation numérique indispensables pour l'exploration de nouveaux phénomènes observés à l'échelle atomique. Il existe différentes méthodes pour prédire les propriétés thermiques à l'échelle submicrométrique. En commençant par les plus petites dimensions temporelles et spatiales, les différentes méthodes identifiées sont : la simulation à l'échelle atomique, les méthodes mésoscopiques et finalement les méthodes de type milieu continu.
En ce qui concerne l'utilisation, ou non, de paramètres externes (ou ajustables), il existe deux classes de techniques :

- les approches **ab-initio** ; il s'agit de méthodes qui n'utilisent que des constantes fondamentales de la physique et qui sont donc supposée exactes ;
- les approches **semi-empiriques** ; ce sont des techniques reposant sur un formalisme physique fin mais où certains paramètres ne sont accessibles que par l'expérimentation ou les calculs ab-initio. Il s'agit notamment de la Dynamique Moléculaire, la Dynamique de Réseau, la résolution de l'Equation de Transport de Boltzmann par la méthode de Monte-Carlo ou les fonctions de Green et la Théorie Cinétique des Gaz (TCG).

1.5.2 Exemples

- Super-réseaux (Si/Ge)

Les super-réseaux (SR) sont des structures composées d'une alternance périodique de deux couches minces de matériaux différents. Ils ont des propriétés physiques assez particulières par rapport à l'état massif des matériaux qui les composent (ex. faible conductivité thermique), ce qui en fait de bons candidats pour des applications thermoélectriques et optiques. Les paramètres qui peuvent affecter la conductivité thermique sont la température, la rugosité des interfaces, le différence des fréquences accessibles dans

chacune des mailles cristallines, la périodicité du SR.

– Nanofilms (Si et SiC)

Avec la TCG Chantrenne et al [4] ont étudié la conductivité thermique de nanofilms de silicium, en fonction la température, pour différentes épaisseurs.

– Nanofils (Si et SiC)

Le nanofil est défini comme une structure qui a une dimension beaucoup plus petite que les deux autres : le diamètre, compris entre plusieurs nanomètre et plusieurs centaines de nanomètres.
C.Abs-Da-Cruz et al [5] ont récemment étudié l'effet de différents potentiels et de conditions périodiques sur la conductivité thermique de nanofils de silicium avec la NEMD (cf chapitre 3) par dynamique moléculaire.

1.6 Interaction phonon nanostructures

1.6.1 Interactions phonon-phonon

Pour expliquer la conductivité thermique, il ne suffit pas d'avoir un mécanisme qui limite le libre parcours moyen (distance moyenne entre deux processus de diffusion), il faut encore trouver un processus qui établisse une distribution d'équilibre (thermodynamique) des phonons.

Il existe deux types d'interactions phonon-phonon (figure 1.7) :
– les processus normaux, appelés par la suite processus - N

– les processus Umklapp, appelés par la suite processus - U

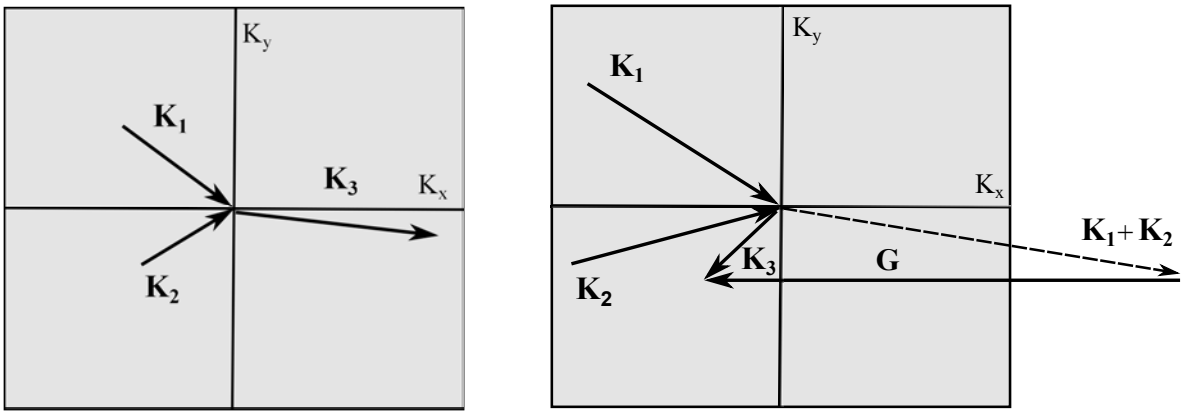

FIGURE 1.7 – Processus d'interaction phonon-phonon : processus - N (gauche) et processus - U (droite).

Les processus – N sont tels que :

$$K_1 + K_2 = K_3 \tag{1.15}$$

ne contribuent pas à l'équilibre, mais pour une raison subtile la quantité de mouvement totale du gaz de phonons ne varie pas lors d'une telle collision.
Peierls [6] a fait remarquer que les mécanismes de collision à trois phonons qui influent sur la conductibilité thermique, ne sont pas de la forme $K_1 + K_2 = K_3$, mais de la forme :

$$K_1 + K_2 = K_3 + G \tag{1.16}$$

où G est un vecteur du réseau réciproque. Nous rappelons que G peut intervenir dans toutes les lois de conservation de la quantité de mouvement dans les réseaux cristallins. A haute température, tous les phonons sont excités car $k_B T > \hbar\omega_{\max}$. L'énergie des phonons est suffisante pour qu'il y ait « retournement »si elle est de l'ordre de $\frac{1}{2}k_B T_D$, car chacun des phonons 1 et 2 doit avoir un vecteur d'onde de l'ordre de $\frac{1}{2}G$ que la collision soit possible.

1.6.2 Influence de la nanostructuration sur les propriétés thermiques

À l'échelle du nanomètre, qui représente la frontière entre la physique classique et la physique quantique, certaines lois de la physique classique ne sont plus valables. Cependant, d'autres lois de la physique quantique ne s'appliquent pas encore. On peut dire que les phonons possèdent deux grandeurs caractéristiques : le libre parcours moyen, l_{pm}, et le temps de relaxation, τ (temps moyen entre deux collisions). Pour ce cas, la loi de Fourier n'est plus valable. Si on parle d'un nanomatériau comme un nanofil de silicium, deux des trois dimensions spatiales sont du même ordre de grandeur ou inférieures au libre parcours moyen des phonons. Ces problèmes se posent en particulier si d'une part une des dimensions spatiales (L) est inférieure au libre parcours moyen et si d'autre part l'échelle de temps est inférieur ou comparable au temps de relaxation. On parle alors du régime balistique, pour lequel les interactions se raréfient. Une partie de la recherche actuelle portent sur les cas intermédiaire où le régime de transport est en partie balistique et en partie diffusif.
On introduit le nombre de Knudsen :

$$Kn = \frac{l_{pm}}{L} \tag{1.17}$$

Si le nombre de Knudsen est petit devant 1 ($Kn \ll 1$), on parle d'un régime qui est gouverné par la loi de Fourier : le régime diffusif. Si $Kn \gg 1$, le régime est balistique.

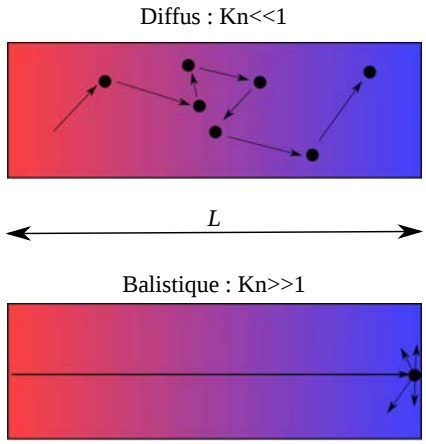

FIGURE 1.8 – Représentation schématique du transport de chaleur.

Résumé

Les porteurs de chaleur dans les solides sont de trois types :
- phonons
- électrons.

Les électrons prédominent dans les matériaux métalliques (responsables de la conduction) et les phonons dans les matériaux semi-conducteurs et isolants. Les phonons sont caractérisés par :
- leur énergie, $\hbar\omega$
- leur quantité de mouvement, $\hbar K$
- leur polarisation.

Les propriétés thermiques macroscopiques ne sont plus valables lorsque les dimensions spatiales sont inférieures ou de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des porteurs de chaleurs.

Chapitre 2

Dynamique moléculaire

2.1 Principe de base

La dynamique moléculaire (DM) classique est fondée sur la mécanique newtonienne : les propriétés d'un ensemble d'atomes (e.g. conductivité thermique) ou particules sont déterminées en étudiant la trajectoire de chaque particule au cours du temps. Pour cela, on applique les lois de la mécanique classique aux atomes qui sont assimilés à des masses ponctuelles. On résout donc simultanément, pour tous les atomes i d'un système, les équations classiques du mouvement :

$$\vec{f_i} = m_i \vec{a_i} \tag{2.1}$$

où $\vec{f_i}$ est la somme des forces s'exerçant sur l'atome i, m_i sa masse et $\vec{a_i}$ son accélération. Les forces d'interaction (ou les potentiels dont elles dérivent : $F = -gradV$, où V est un potentiel et F une force) peuvent être obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique, on parle alors de DM ab-initio, mais le plus souvent elles dérivent d'un potentiel fixé empiriquement ; on parle alors de DM classique. Dans la pratique, on préfère définir les interactions entre les atomes à partir de potentiels [7].
L'intégration des équations de mouvement doit se faire numériquement ; en choisissant un pas de temps δt fini et en approximant les équations différentielles par des équations aux différences finies. À partir de ces calculs, l'ordinateur prédit les nouvelles positions, vitesses et forces de toutes les particules à l'instant $t + \delta t$. On peut ainsi remonter au comportement d'un matériau : par exemple : mouvement et réarrangement des atomes/défauts....

Les données d'entrée d'un calcul de dynamique moléculaire sont donc :
- un ensemble d'atomes, représentant dans notre cas le système à étudier
- des potentiels interatomiques, dont la détermination nécessite une étude préalable
- éventuellement, une série de contraintes imposées par le milieux extérieur (pression, température, etc).

Le choix d'un algorithme d'intégration des équations de mouvement est guidé par sa rapidité d'exécution. C'est-à-dire, par la possibilité d'avoir des pas d'intégration les plus grands possibles tout en conservant l'énergie du système. Toutefois, une étude

numérique, souvent complexe peut s'avérer nécessaire pour déterminer les conditions de stabilité des algorithmes.
L'algorithme le plus simple est celui mis au point par Verlet [8] qui dérive d'un développement de Taylor de $\vec{r_i}(t)$:

$$\vec{r_i}(t+\delta t) = 2\vec{r_i}(t) - \vec{r_i}(t-\delta t) + \delta t^2 \cdot \vec{a_i}(t) \tag{2.2}$$

$$\vec{v_i}(t) = \frac{\vec{r_i}(t+\delta t) - \vec{r_i}(t-\delta t)}{2\delta t} \tag{2.3}$$

Le choix d'un algorithme résulte d'un compromis entre rapidité et justesse. À titre d'exemple, l'algorithme de Verlet est, de manière générale, plus rapide, mais moins juste que les algorithmes types prédicteurs-correcteurs, par exemple : les algorithmes d'Euler progressif et Euler rétrograde [9].

2.2 Structure et potentiels interatomique

L'ingrédient principal des simulations est la description des forces d'interactions entres les atomes ou, plus généralement, la connaissance de la dépendance de l'énergie totale du système avec la position des atomes. Les potentiels d'interaction peuvent être établis à l'aide de la mécanique quantique par des calculs de structure électronique. Le potentiel d'interaction interatomique est une fonction $V(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3}.....)$ des positions des atomes qui représente l'énergie potentielle du système. La mise au point de tels potentiels se fait en deux étapes. D'abord, on choisit la forme analytique de la fonction (elle dépend souvent du type de liaisons mises en jeu : liaison ionique, covalente, Van der Waals, que l'on peut paramétrer. Puis, on ajuste la fonction suivant un certain nombre de propriétés physiques judicieusement choisies – énergie de cohésion, constantes d'élasticité, énergie de formation de lacunes, énergies de surface, énergie d'interface, spectre des phonons, relation pression-volume ... - en fonction du domaine d'application.

Potentiel de Lennard-Jones
Le potentiel de Lennar-Jones [10] contient deux termes : un terme représentant les forces attractives (proportionnel à $1/r^6$) et un autre représentant les forces répulsives :

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{2.4}$$

où r la distance entre deux atomes, ϵ le minimum d'énergie potentielle, et σ la distance pour laquelle le potentiel s'annule.

Potentiel de Stillinger-Weber
Le potentiel de Stillinger-Weber [11] est un potentiel interatomique proposé en 1985 pour la modélisation du silicium . Il est composé de deux termes : un potentiel à deux corps (énergie d'interaction entre deux atomes voisins) et un potentiel à trois corps.
Le cas de silicium est particulier. Il peut faire quatre liaisons covalentes et il cristallise comme le carbone, selon une maille cristalline appelée diamant.

$$E_p = \sum_i \sum_{j>i} V_2(\vec{r_i}, \vec{r_j}) \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3(\vec{r_i}, \vec{r_j}, \vec{r_k}) + ... \tag{2.5}$$

Avec

$$V_2(\vec{r_i}, \vec{r_j}) = \epsilon f_2 \left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \tag{2.6}$$

et :

$$V_3(\vec{r_i}, \vec{r_j}, \vec{r_k}) = \epsilon f_3 \left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma} \right) \tag{2.7}$$

f_2 et f_3 sont paramétrées de telle sorte que l'on obtient les bonnes valeurs de la distance interatomique et de l'énergie de cohésion.

Potentiel de Tersoff

Le potentiel Tersoff [12] a été proposé en 1986 avec l'intention de développer un potentiel avec lequel il était possible de calculer la structure des systèmes complexes liés de façon covalente. Il peut être écrit comme :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \tag{2.8}$$

avec

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) \left[f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}) \right] \tag{2.9}$$

où :
- b_{ij} représente la déviation du potentiel ;
- f_C est une fonction de coupure conçu pour limiter la plage du potentiel ;
- f_R et f_A représentent potentiels de paire répulsives et attractive ;

$$\begin{cases} 1 & , r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D} \right) & , R - D < r < R + D \\ 0 & , r > R + D \end{cases} \tag{2.10}$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \cdot exp\left(-\lambda_{ij} r_{ij}\right) \tag{2.11}$$

$$f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \cdot exp\left(-\mu_{ij} r_{ij}\right) \tag{2.12}$$

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{-\frac{1}{2n}} \tag{2.13}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp\left[\lambda_3^m \left(r_{ij} - r_{ik}\right)^m\right] \tag{2.14}$$

où :
- A_{ij} et B_{ij} représentent la moyenne géométrique des paramètres ajustés A et B pour les atomes i et j ;
- λ_{ij} et μ_{ij} présentent les moyennes des paramètres ajustés A et B pour les atomes i et j ;
- θ_{ijk} est l'angle de liaison entre les obligations ij et ik :

$$g(\theta) = \gamma_{ijk}\left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{\left[d^2 + (\cos\theta - \cos\theta_0)\right]^2}\right) \tag{2.15}$$

Le potentiel Tersoff a été largement utilisé pour la recherche dans la dynamique moléculaire en raison de la facilité de sa mise en œuvre.

Potentiel de Morse
Le potentiel de Morse (ref), nommé d'après le physicien Philip Morse, est un modèle pratique d'énergie potentielle pour une molécule diatomique.
Le potentiel de Morse est de la forme :

$$E = D_0\left[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}\right] \tag{2.16}$$

où :
- r la distance entre atomes
- r_0 la longueur de la liaison à l'équilibre
- D_0 la profondeur du puits (définie par rapport aux atomes dissociés)
- α contrôle la « largeur » du potentiel.

2.3 Ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques sont utilisés pour fixer une ou plusieurs propriétés du système à étudier (volume, température, pression, enthalpie). Il existe plusieurs ensembles thermodynamiques utilisés en dynamique moléculaire : l'ensemble microcanonique, l'ensemble canonique et l'ensemble isotherme-isobare. Par essence, la DM explore l'ensemble microcanonique NVE pour lequel le nombre d'atomes (N), le volume étudié (V) et l'énergie du système (E) sont fixés. Pour les autres ensembles (canonique NVT, isotherme-isobare NPT), on doit modifier les équations de Newton.

On utilisera les ensembles suivants :
- l'ensemble NVE (Nombre d'atomes – Volume – Energie) : cet ensemble n'est pas l'ensemble naturel des expériences. Il est utilisé pour quantifier les transferts thermiques.
- l'ensemble NPH (Nombre d'atomes – Pression – Enthalpie) : il est utilisé pour relaxer les structures.
- l'ensemble NVT (Nombre d'atomes – Volume – Température)

Deux types de méthode de contrôle des températures aux limites du domaine peuvent être utilisées : le thermostat d'Andersen et le thermostat de Nosé-Hoover. Pour la méthode du thermostat d'Andersen [13], le système est couplé avec un thermostat qui impose la température. Pour la méthode du thermostat du Nosé – Hoover on utilise un terme de frottement, noté $m_i\vec{a_i} = \vec{f_i} - m_i\zeta\vec{v_i}$. Il évolue avec la différence entre l'énergie cinétique mesurée et l'énergie cinétique désirée : $\check{\zeta} = \left(E_K - E_K^{\text{Consigne}}\right)/Q_T$, où Q_T détermine la rapidité de la réponse du thermostat.

2.4 Différents programmes utilisés en dynamique moléculaire

Les principaux programmes utilisés en dynamique moléculaire sont : AMBER, GROMACS, HOOMD, LAMMPS et NAMD.

LAMMPS permet l'utilisation de potentiels pour les matériaux mous (biomolécules, polymères), les métaux, les semi-conducteurs et les systèmes de type « brut-grain ». Il peut être employé pour modeler des atomes ou, plus généralement comme simulateur parallèle de particules aux niveaux de l'échelle mésoscopique ou continue.

Caractéristiques générales :
- s'exécute sur un ou plusieurs processeurs ;
- facile à étendre avec de nouvelles fonctionnalités ;
- syntaxe pour la définition et l'utilisation des variables et des formules ;
- il peut être utilisé pour les systèmes 2D ou 3D ;
- il utilise les ensembles : NVE, NVT, NPT, NPH
- il utilise la dynamique moléculaire de non-équilibre (NEMD)(Chapitre 3).

Résumé

Il existe deux classes de techniques pour prédire la conductivité thermique :
- *les approches ab-initio* qui n'utilisent que des constantes de la physique ;
- *les approches semi-empiriques* pour lesquelles certaines paramètres ne sont accessibles que par l'expérimentation ou les calculs ab-initio, telle que la dynamique moléculaire.

La dynamique moléculaire résout les équations classique du mouvement pour des systèmes complexes d'atomes par des méthodes de discrétisation numérique.

Chapitre 3

Méthode NEMD

3.1 Introduction : dynamique moléculaire et thermique

Nous avons vu au chapitre précédent que la dynamique moléculaire (DM) est une technique numérique, qui permet de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique [14]. Le développement de cette méthode date des années 50 [15]. L'évolution temporelle de la position des atomes est résolue avec l'intégration numérique de l'équation du mouvement de Newton. Son intégration est souvent faite avec l'algorithme de Verlet, qui prédit la position des atomes en fonction du temps. Le système étudié est modélisé par un ensemble de masses ponctuelles qui représentent des atomes. A chaque atome est associée une masse, une position, une vitesse et une accélération. La connaissance des potentiels d'interaction entre atomes est indispensable à la simulation.

Il existe deux techniques principales pour prédire la conductivité thermique des nanostructures avec la DM : l'approche à l'Equilibre (EMD) qui est basée sur la méthode Green-Kubo et l'approche Hors-Equilibre (Non-Equilibrium Molecular Dynamic) NEMD) [16] qui est basée sur la loi de Fourier ($k = \frac{\vec{J}}{\nabla T}$ avec $\vec{J}$ la densité de flux, et ∇T le gradient de température dans le système).

Dynamique moléculaire en équilibre (EMD) : d'après les relations de Green-Kubo, la conductivité thermique peut être reliée à l'intégrale temporelle de l'autocorrélation du vecteur flux thermique [17]. $k = \frac{1}{3Vk_bT^2}\int_0^\infty < \vec{J}(t)\vec{J}(0) > dt$, avec V le volume du système, T la température du système et k_B la constante de Boltzmann. Cette méthode ne sera pas détaillée puisque non utilisons l'autre méthode dans le cadre de cette étude.

3.2 Principe de base

Dynamique moléculaire hors équilibre (NEMD) : la méthode NEMD, ou méthode directe, est similaire, dans le principe, à l'expérience des « réservoirs thermostatés »souvent utilisée pour la mesure de la conductivité thermique. Un gradient de température est imposé à travers la structure à étudier. Celui-ci induit un flux de chaleur, constant

une fois le régime permanent atteint. La conductivité thermique est calculée en utilisant la loi de Fourier à partir du profil de température et du flux de chaleur [18].
La méthode NEMD est souvent la méthode de choix pour les études des nanomatériaux, tandis que pour la conductivité thermique des structures de grandes dimensions (massif), en particulier de matériaux de haute conductivité, la méthode d'équilibre est généralement préférée. Les effets de taille dans la détermination de la conductivité thermique utilisant l'approche NEMD peuvent être compris ainsi [19] : imaginer un phonon qui se déplace dans le cristal entre les deux réservoirs de chaleur. Ce phonon peut être soumis au moins à deux types d'événements de diffusion : il peut être diffusé par d'autres phonons qui voyagent dans le matériau (processus-N et processus-U) ou bien il peut être diffusé par les réservoirs qui sont vus par le phonon considéré comme un matériau différent avec une conductivité thermique presque infinie : diffusion par les frontières du milieu.
Le libre parcours moyen associé à ce dernier mécanisme peut être plus ou moins approché par $\lambda_{\text{reservoir}} = L/2$, où L est la distance entre les réservoirs, parce qu'en moyenne, un phonon se déplacera de façon balistique d'une distance $L/2$ avant d'être diffusé par la source de chaleur. La règle de Matthiesen considère tous les événements de diffusion des phonons comme étant indépendants. Ainsi, la probabilité d'avoir un tel événement peut être vu comme la somme des probabilité de chacun des événements. En terme de libre parcours moyen, cela revient à écrire :$\lambda_{\text{tot}}^{-1} = \sum_i 1/\lambda_i$. En invoquant maintenant la règle Matthiessen pour prédire l'effet de la diffusion des réservoirs sur la conductivité thermique globale, le libre parcours moyen effectif est donnée par :

$$1/\lambda(L) = 2/L + 1/L(L \to \infty) \tag{3.1}$$

où le dernier terme décrit l'interaction phonon-phonon dans le massif.
La dépendance de longueur de la conductivité thermique peut maintenant être estimée en utilisant la théorie cinétique des gaz : $\lambda(L) = \frac{1}{3}Cv\lambda(L)$, où C est la capacité thermique par unité de volume, v est la vitesse moyenne des phonons. Cette analyse est simplifiée parce que nous avons supposé que l'effet de la diffusion phonon-phonon peut être décrit en terme d'un seul libre parcours moyen.
Cependant, le modèle cinétique précédente prédit :

$$1/\lambda(L) = 1/\lambda(L \to \infty) + 6(cvL) \tag{3.2}$$

et la dépendance de taille se trouve être en accord avec les simulations de NEMD [19] [20].
Dans la méthode NEMD, un gradient de température est imposé à travers la structure en cours d'étude. En fonction des conditions aux limites, la géométrie des thermostats peut changer. Pour les conditions aux limites périodiques on utilise un thermostat (froid ou chaud) au milieu de la dalle et un second thermostat (chaud ou froid) est divisé en deux parties, qui sont positionnés au niveau des deux bords de la dalle (figure 3.1)

La conductivité thermique est calculée en utilisant la loi de Fourier ; suivie de l'échange d'énergie thermique et le profil de température du système ([21]).
La conductivité thermique du système peut alors être extrapolée en représentant graphiquement l'inverse de la conductivité thermique en fonction de l'inverse de la taille du système [19].

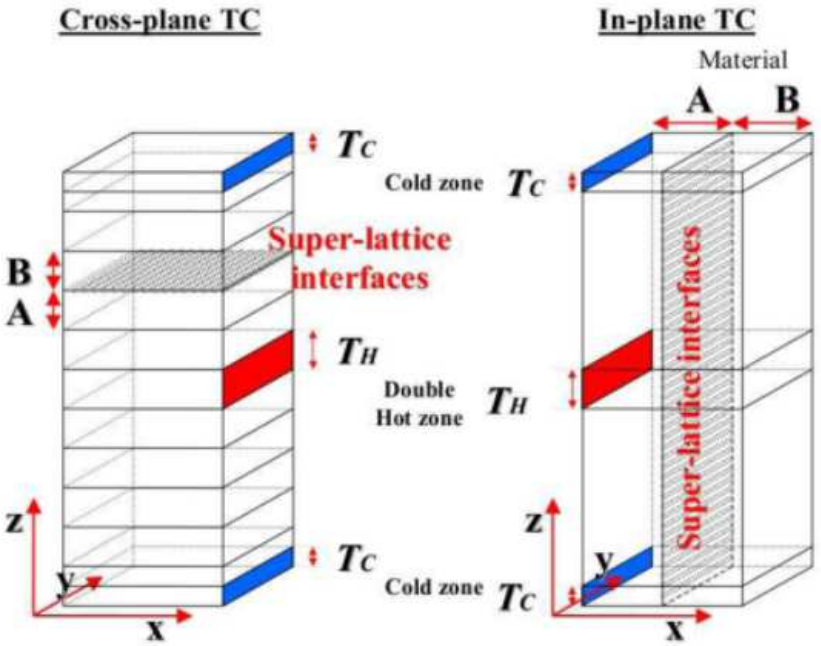

FIGURE 3.1 – La configuration pour la conductivité thermique cross-plane et in-plane utilisés dans les simulations NEMD [21].

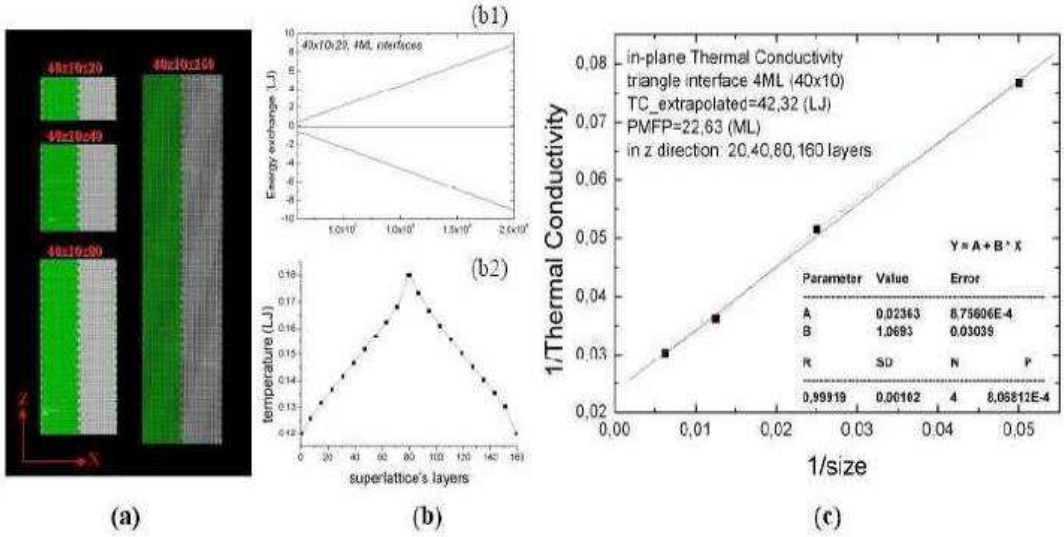

FIGURE 3.2 – Calculs de la conductivité thermique pour des massifs, inverse de la conductivité thermique en fonction d'inverse de la taille (c) calculée avec la loi de Fourier en prenant en compte : l'échange d'énergie (b1), le profil de température (b2) qui est extrait pour chacune des structures (au moins 4 structures avec l'augmentation de longueur (a).)

3.3 Quantité mesurée

Introduction

Pour évaluer les propriétés thermiques des matériaux nanostructurés, il faut tenir des grandeurs physiques utilisées pour les décrire, en particulier, la résistance de Kapitza, la conductivité thermique, l'énergie totale des phonons et la densité d'états.

Résistance de Kapitza

La résistance de Kapitza est, à l'origine, la résistance thermique qui se produit à l'interface entre un solide et l'Hélium liquide. Par extension, depuis les travaux initiaux de Swartz et Pohl en 1989 [22], cette résistance définie la résistance entre deux solides. Ce phénomène de résistance thermique intervient à partir du moment où un flux de chaleur traverse une structure constituée d'interfaces. Elle est définie par :

$$J = \frac{\Delta T}{R_{Kapitza}} \tag{3.3}$$

où J le flux thermique appliqué, ΔT le saut de température observé, et $R_{Kapitza}$ la résistance thermique de contact, appelée résistance de Kapitza. La théorie prédit une dépendance en fonction de la température de cette résistance $R_{Kapitza} \approx T^{-3}$. Cette relation est approximativement ce qui est expérimentalement observé.

Conductivité thermique

La conductivité thermique est calculée en utilisant la loi de Fourier :

$$\vec{J} = -k\vec{\nabla}T \tag{3.4}$$

avec $\vec{J}$ la densité de flux, et ∇T le gradient de température dans le système.

Energie totale des phonons

La *capacité du réseau*, notée C_{rs}, représente la capacité calorifique auxquels les phonons contribuent (à volume constant). Cette capacité calorifique à volume constant est définie par :

$$C_{rs} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3.5}$$

Avec U l'énergie totale des phonons, et T la température.

Densité d'états

La capacité du réseau peut être calculée en fonction de la constante de Boltzmann k_B, la densité d'états par unité de fréquence $D_p(\omega)$, la température et la constante de Dirac, $\hbar$, en calculant l'énergie totale liée aux phonons dans un cristal et en utilisant la statistique de Bose-Einstein :

$$f^0(\omega T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \tag{3.6}$$

L'expression de la densité d'états - appelée *densité de modes* pour un cristal tridimensionnel, est donnée par :

$$D_p(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{VK^2}{2\pi^2}\frac{dK}{d\omega} \tag{3.7}$$

Avec V le volume du cristal et N le nombre total de modes dont le vecteur d'onde est inférieur à K qui s'écrit :

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} K^3 \tag{3.8}$$

Résumé

Il existe deux techniques principales pour prédire la conductivité thermique avec la DM :
– l'approche à l'Equilibre (EMD)
– l'approche Hors-Equilibre (NEMD)
Dans la méthode NEMD, un gradient de température est imposé à travers la structure en cours d'étude. Pour les conditions aux limites, ils sont utilisés deux thermostats (chaud et froid), chacun divisé en deux parties.

Chapitre 4

Analyse des résultats

4.1 Introduction par rapport à la structure de Bi_2Te_3

La structure élémentaire de telluride de bismuth contient 3 quintuplets (figure 4.1). Chacun de quintuplets est formé de 5 couches atomiques : Te_1, Bi, Te_2, Bi, Te_1.
Entre les atomes de Te_1 il y des forces Van der Waals, et entre les atomes de Bi et Te il y a des forces de nature électrostatique.

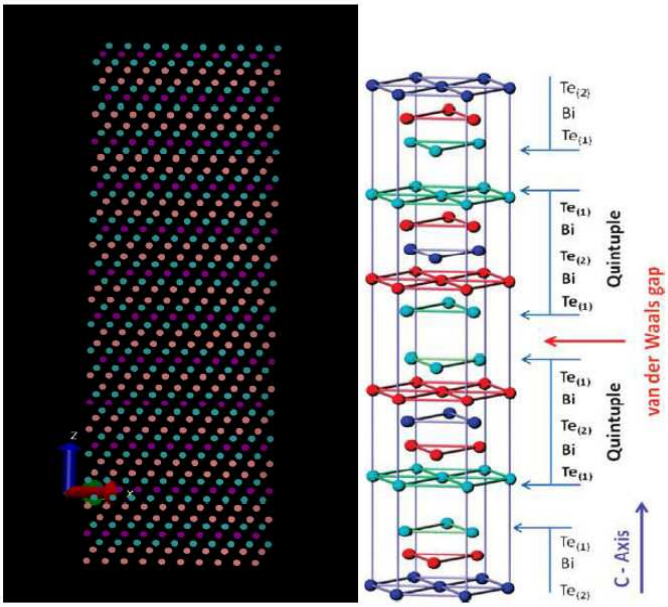

FIGURE 4.1 – Gauche, Représentation de la structure fait par le logiciel VMD, et la cellule élémentaire (3 quintuples) avec les deux différentes types des atomes de Tellure et l'indication de forces Van der Waals.

L'intérêt de ces matériaux pour la thermoélectricité est leur conductivité thermique très faible (figure 4.2), due à la présence de forces Van der Waals (liaisons qui ne font pas intervenir les électrons, donc, globalement, conduisent à une conductivité thermique

basse).

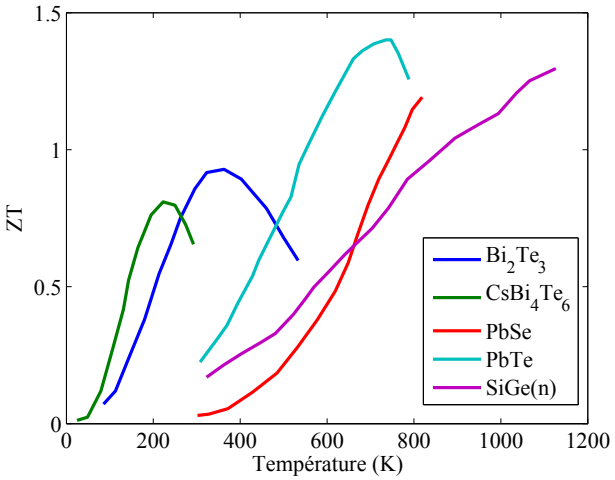

FIGURE 4.2 – Évolution du nombre de mérite en fonction de la température pour certains matériaux thermoélectriques caractéristiques [23, 24].

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est donnée par le facteur de mérite thermoélectrique : $ZT = S^2\sigma T/k$, avec S le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, T la température (en K) et k la conductivité thermique. Le meilleur matériau qui peut avoir un facteur de mérite élevé à 300 K est le Bi_2Te_3, environ de 1.0 (voir la figure 4.2). Pour avoir des matériaux thermoélectriques ayant un facteur de mérite élevé, le coefficient de Seebeck doit être élevé et le rapport σ/k faible (figure 4.3).

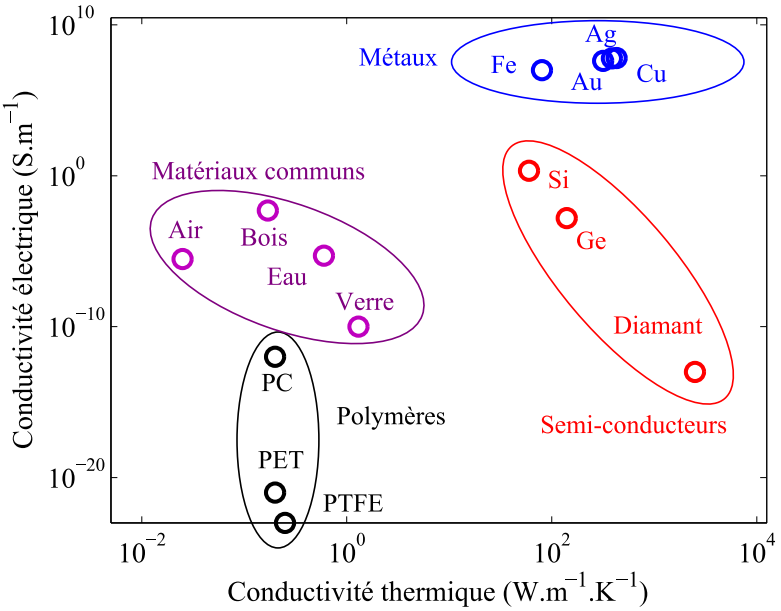

FIGURE 4.3 – Répartition des matériaux selon leurs conductivités thermique et électrique. Les matériaux avec les meilleures propriétés thermoélectriques sont ceux avec une faible conductivité thermique et une grande conductivité électrique [25].

Pour augmenter le ZT, il y a deux possibilités : soit en augmentant les propriétés

électriques σ et S^2, soit en diminuant la conductivité thermique.

4.2 Simulations - structure de 3840 atomes

Description du massif

On considère qu'un matériau est massif lorsque ses dimensions sont suffisamment grandes pour que ses propriétés spectrales soient identiques quelle que soit sa taille. Un matériau massif peut ainsi être considéré comme infini au regard du déplacement des phonons dans le cadre du modèle des atomes élastiquement liés [25].
Le rapport bibliographique donné en partie 2 permet d'établir que la conductivité thermique du tellurite de bismuth dépend de la direction dans laquelle on l'évalue. Ainsi la conductivité thermique du massif de Bi_2Te_3 est environ de 1.5 W/(mK) dans la direction de la propagation des liaisons de Van der Waals et environ de 0.6 W/(mK) dans la direction perpendiculaire à ces mêmes liaisons.

Description du code pas à pas

La structure de base modélisée pour la résolution par dynamique moléculaire est formée de 3840 atomes (8x8x4 nm^3). On veut trouver la conductivité thermique en utilisant le logiciel LAMMPS avec le potentiel de Morse.
Les paramètres de la maille hexagonale classiques sont $a = b = 4.386\AA$ et $c = 30.497\AA$ et les valeurs de charge sont 0.38 pour Bi, -0.26 pour Te_1 et -0.24 pour Te_2.
Les paramétres optimisés utilisés pour le potentiel de Morse sont présentés dans la table 4.1.

Table 4.1 – Les valeurs numériques des paramètres utilisés pour décrire le potentiel de Morse dans le cas de Bi_2Te_3 [26].

Interaction	D_0 [eV]	$\alpha[1/\AA)]$	$r_0[\AA]$	r [Å]
Te_1-Bi	0.975	1.285	3.089	4.0
Te_2-Bi	0.582	1.257	3.251	4.0
Te_1-Te_1	0.076	1.675	3.642	5.0
Bi-Bi	0.085	2.212	4.203	5.5
Te_2-Te_2	0.066	2.876	4.312	5.0
Te_1-Te_2	0.807	0.731	4.497	5.5

Pour les conditions aux limites, deux thermostats (chaud et froid), chacun divisé en deux parties (Figure 4.4) sont utilisés. Les atomes sont groupés entre les thermostats T_C - T_H et T_H - T_C de façon symétrique, en respectant le nombre de couches atomiques qui peuvent être attribués.

On utilise les températures de 270 K pour le thermostat froid et 330 K pour le thermostat chaud, avec une température moyenne de 300 K pour 4 millions pas de temps de 1

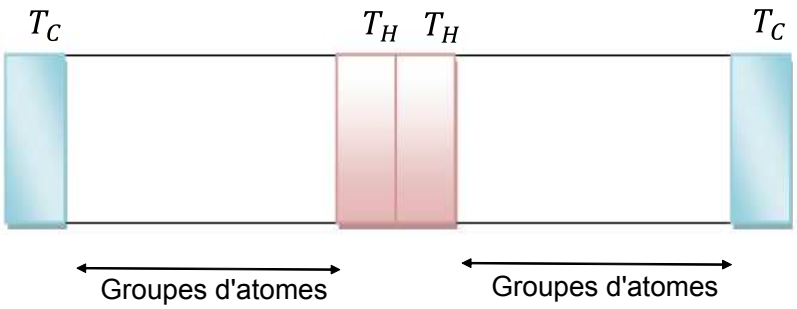

FIGURE 4.4 – La répartition de thermostats.

femtoseconde.

Résultats obtenus

À la fin de cette simulation, on récupère 2 types de données :
- le profil de température (Figure 4.5) ;
- les énergies échangées par les thermostats chaud et froid au cours du temps (figure 4.6).

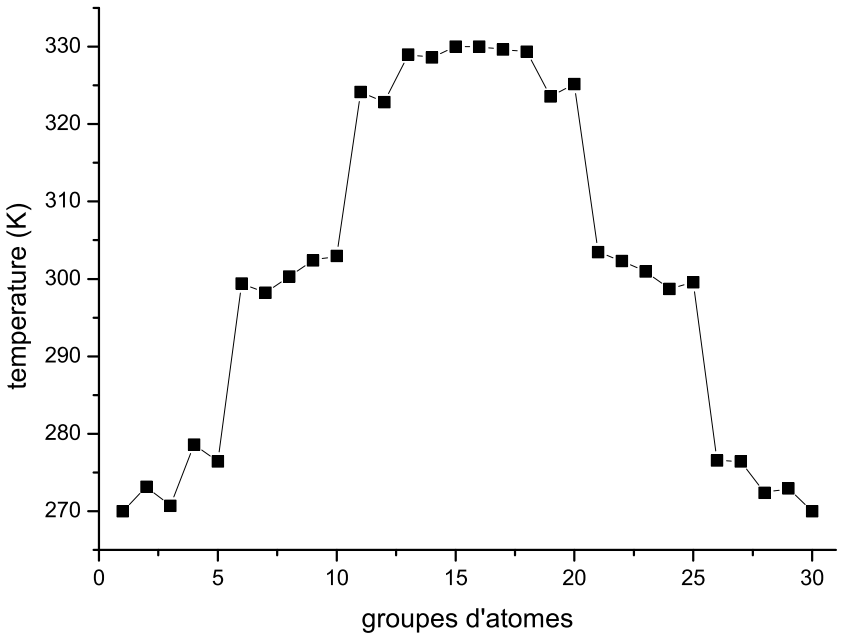

FIGURE 4.5 – Profil de température résultant après la simulation.

Le profil de l'énergie contient deux types d'énergies :
- l'énergie donnée au système (la ligne noire)
- l'énergie reçue du système (la ligne rouge)

La ligne bleue représente la différence entre les deux énergies et dans le régime permanent doit être constante.

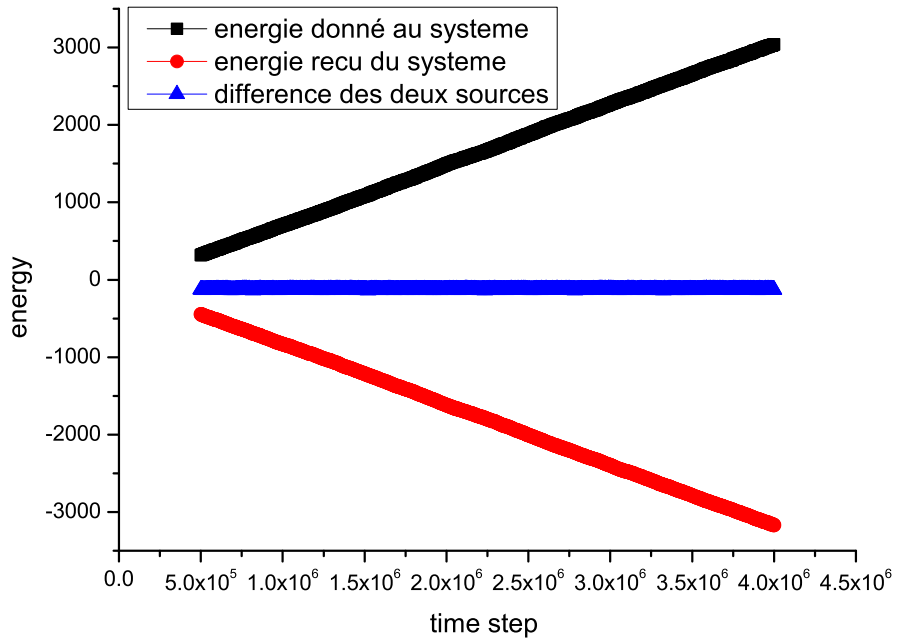

FIGURE 4.6 – Profil de l'énergie échangée entre le système et les thermostats.

La conductivité thermique est ensuite calculée en utilisant la loi de Fourier.

Pour cette structure la conductivité thermique est de 1.8 W/(mK).

4.3 Simulations - structure de nanofil

L'objectif de ce rapport est de trouver la conductivité thermique pour des nanofils ayant différents diamètres (61 nm, 121 nm, 183 nm, 244, 305 nm) et différents angles d'inclinaison (90°, 75°, 60°, 45°, 30°, 15°). La conductivité thermique dépendant du diamètre, il est important de voir dans quelle mesure une réduction de diamètre permet de la réduire. De même, la conductivité thermique dépendant de la direction dans laquelle on cherche à l'évaluer, l'angle selon lequel sont arrangés les atomes par rapport à leur structure cristalline modifie sa valeur. En particulier, dans le cadre des simulations réalisés dans cette étude, les nanofils ont été obtenus en « coupant »des cylindre à partir d'une structure « massive ».

Pour modéliser un nanofil, les étapes qui doivent être suivies sont :
- on utilise une grande structure de massif déjà relaxée ;
- on choisit les dimensions du nanofil, en supprimant des atomes dans certaines zones ;
- une fois qu'on a une structure de la forme du nanofil, les surfaces sont sans doute mal relaxées (instables) : il faut donc faire une relaxation (c'est à dire une simulation ou le système va évoluer dans le temps jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique), dans un certain ensemble statistique.

Pour relaxer le système on utilise la commande de *minimize etol ftol maxiter maxeval*, c'est à dire effectuer une minimisation de l'énergie du système, en ajustant de façon itérative les coordonnées atomiques, où *etol* est la tolérance d'arrêt pour l'énergie (sans unité), *ftol* est la tolérance d'arrêt pour la force (unités de la force), *maxiter* est le maximum des itérations de minimisation et *maxeval* le nombre maximum de force / évaluations énergétiques.

Les types de relaxation qu'on utilisera, proposées par LAMMPS sont :
- *cg* - à chaque itération le gradient de force est combiné avec l'information de l'itération précédente afin de calculer une nouvelle direction de recherche perpendiculaire (conjugué) à la direction de la recherche précédente : il s'agit de la méthode connue sous le nom de *méthode du gradient conjugué* ;
- *sd* - la direction de recherche est réglée à la direction de descente correspondant au vecteur de force (gradient négatif de l'énergie) ;
- *quickmin* - le paramètre d'amortissement est lié à la projection du vecteur vitesse sur le vecteur courant de force pour chaque atome. La vitesse de chaque atome est initialisée à 0,0 au début d'une minimisation. Ce type de résolution s'apparente à la méthode dite de *Newton-corde*.
- *fire* - est similaire à *quickmin* mais il ajoute un pas de temps variable et il modifie l'opération de projection à maintenir les composantes de la vitesse non parallèle au vecteur courant de la force. Un pas de temps variable peut en effet s'avérer adapté pour vérifier les conditions de stabilités numériques du schéma de résolution.

Relaxation du nanofil

Relaxation *quickmin* - nanofil de 61 nm

Un premier essai est fait avec la relaxation *quickmin* et avec l'ensemble *nvt* qui attribue une température de 300 K pour les atomes au début de la relaxation. Les atomes dans le groupe fixe sont les seuls dont les vitesses et les positions sont mises à jour par la vitesse/position de l'intégration.

Les températures pour les thermostats sont de 270 K et 330 K. Les atomes sont groupés en 20 groupes, chaque groupe contenant 15 quintuplets.
On peut voir sur la figure 4.7 que, au début de la relaxation la structure du nanofil reste intacte, mais après les premières 100 000 pas de temps, les atomes commencent à bouger, en ne respectant pas la distance entre eux. Une conséquence de ce type de relaxation

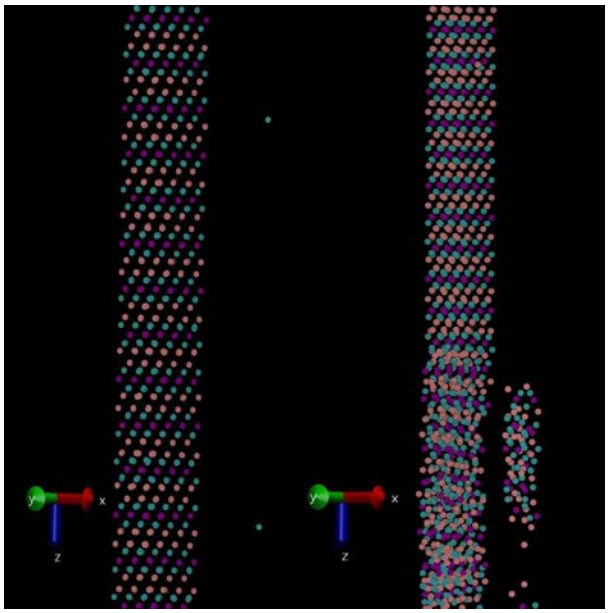

FIGURE 4.7 – L'évolution de la structure du nanofil pendant la relaxation : gauche : après les 1 000 premiers pas de temps et droite après 100 000 pas de temps.

est l'évolution anormale de la température pour les 20 groupes. Sur la figure 4.8 on peut observer que pour les dix premiers groupes, la température reste dans l'intervalle 270-330 K, mais pour les autres elle augmente dramatiquement jusqu'à un point où elle attend encore des valeurs dans l'intervalle.
Le profil de l'énergie échangée entre le système et les thermostats (figure 4.9) ne respecte pas l'évolution linéaire au cours du temps.
En conclusion, après ce type de relaxation la structure n'est pas stable. La conductivité thermique ne peut donc pas être calculée.

Un deuxième essai avec la relaxation *quickmin* est fait avec l'ensemble *nvt* en utilisant l'option *drag*. Pendant la relaxation les atomes commencent à bouger en dehors de l'enveloppe définissant la surface du nanofil. Dans certains cas, la pression et/ou la

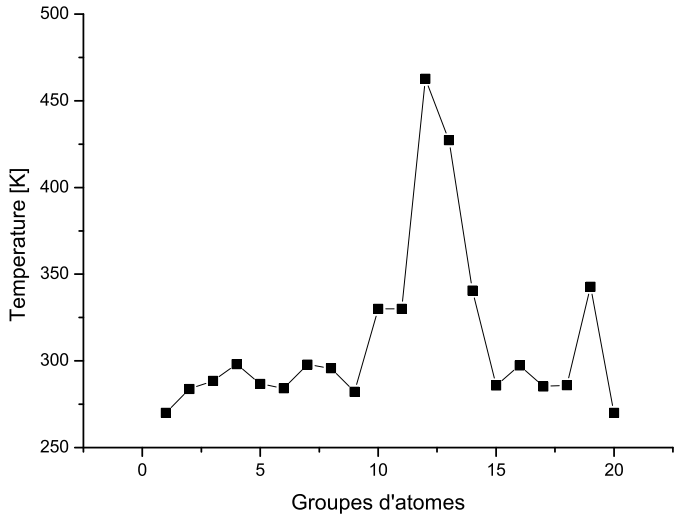

FIGURE 4.8 – Profil de la température résultant après la relaxation.

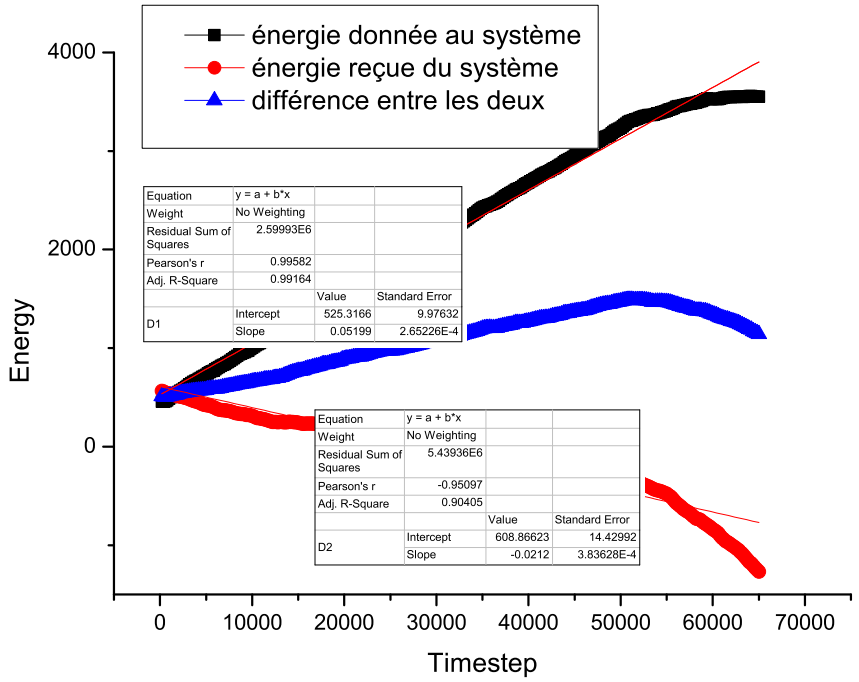

FIGURE 4.9 – Profil de l'énergie échangée entre le système et les thermostats.

température du système peut osciller d'une manière indésirable quand un thermostat Nose/Hoover est appliqué. L'option *drag* peut amortir ces oscillations ; plus la valeur spécifiée est grande, plus l'amortissement est important. Les profils de température

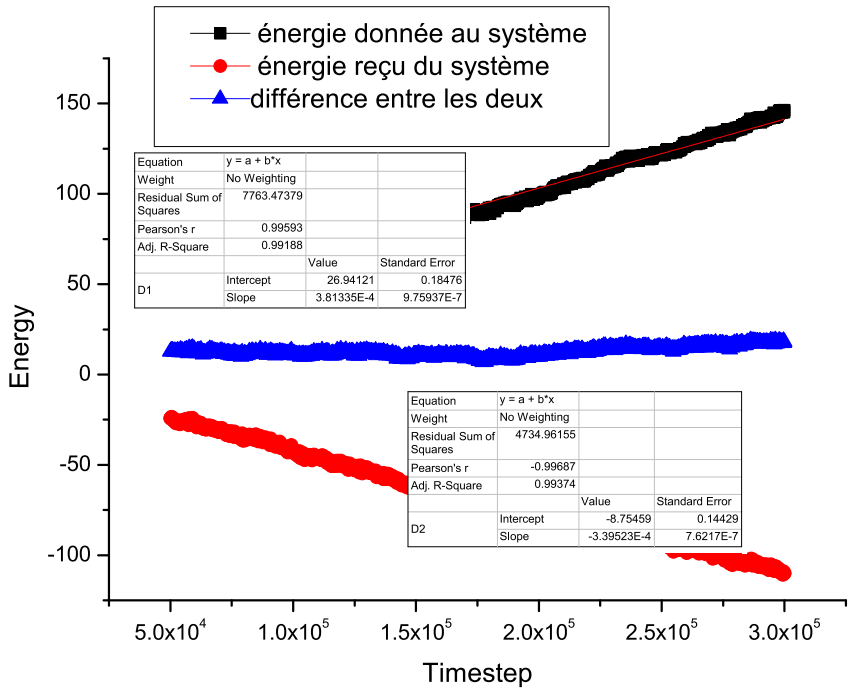

FIGURE 4.10 – Profil de l'énergie échangée entre le système et les thermostats.

(figure 4.11) et de l'énergie (figure 4.10) démontrent que même cette relaxation ne peut pas être utilisée dans les simulations qui nous intéresse.

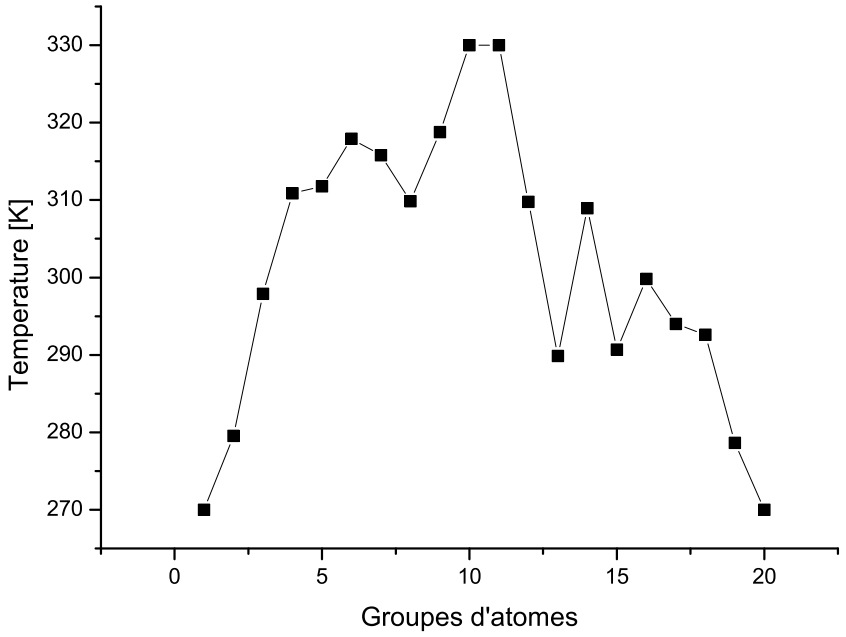

FIGURE 4.11 – Profil de la température résultant après la relaxation.

Différentes diamètres

De nombreuses raisons peuvent expliquer ces instabilités. Il peut s'agir dans un premier temps, d'une erreur de modélisation, d'un choix de potentiel non adapté ou encore d'un défaut dans la structure originale. Cependant, ceci a été minutieusement étudié et il n'a été trouvé aucune erreurs correspondantes.

D'autres types de raison se rapporte à la programmation propre à LAMMPS. Il est important de savoir qu'il n'est pas possible simplement d'avoir accès et de modifier la façon dont fonctionne LAMMPS. En particulier, concernant la façon dont sont programmé certains algorithmes. Or, pour des raisons de stabilités numériques, il est probable que certains algorithmes, adaptés pour des structures simples « monoatomique »cristallisant selon des schémas « simple »- tel que le silicium - ne soient plus adaptés pour des structures un peu plus complexe tels que le tellure de bismuth.

Afin de se faire une idée plus précise des études à mener pour pouvoir, à terme, être en mesure de calculer la conductivité de nanofils de Bi_2Te_3, nous avons réalisé des simulations pour différents diamètre de nanofil et des nanofilms de différentes épaisseur afin de montrer comment les structures se « cassent ».

Les simulations sont faites en utilisant deux types de relaxation, c'est à dire la relaxation *cg* qui utilise la méthode du gradient conjugué et la relaxation *quickmin*.

Les diamètres des nanofils sont 1,3 et 2,2 nanomètres pour des longueurs de 60,9 nanomètres.

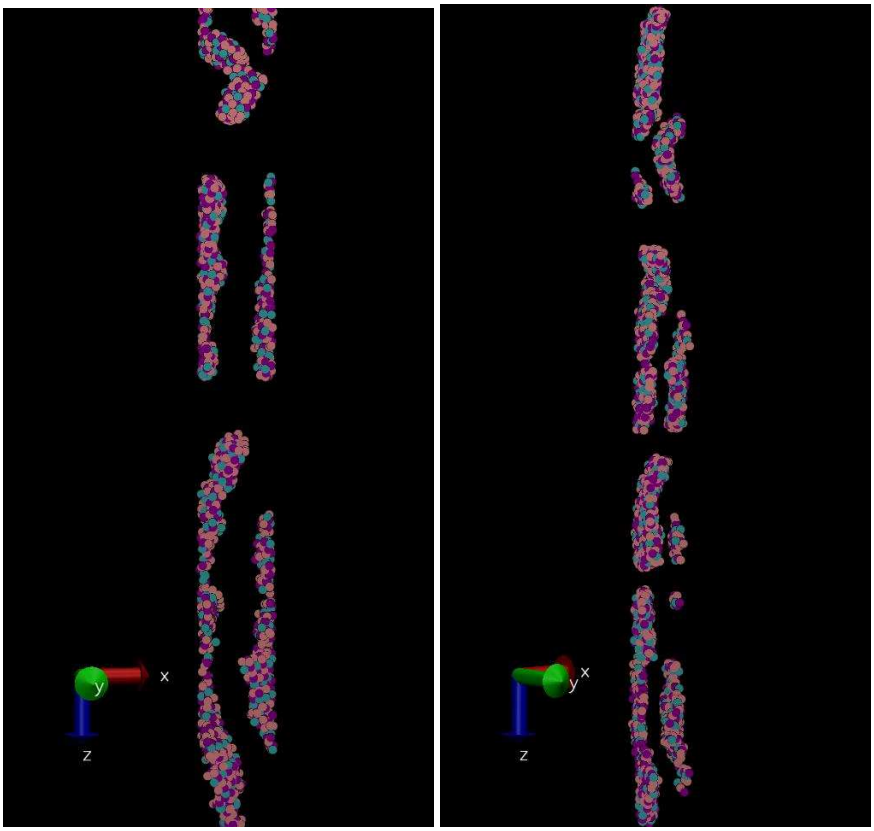

FIGURE 4.12 – Visualisations des nanofils de diamètres 1,3 nanomètres. Gauche : gradient conjugué. Droite : *quickmin*.

Les nanofilms ont des épaisseurs de 0,8 et 0,4 nanomètres.

Les faibles dimensions de ces objets s'expliquent par le nombre très importants d'atomes mis en jeu et le temps des simulations nécessaire à la réalisation des équations du mouvement qui augmente considérablement avec les dimensions des objets. Ceci est un des inconvénients majeurs de la DM, actuellement.

Les visualisations de ces structures sont reportées sur les figures 4.12 à 4.15.

D'une manière générale, les structures les plus grandes paraissent être plus stables que les petites. Le nanofil de plus petit diamètre et complètement cassé alors que le second l'est moins. De même, les nanofilms semblent moins affectés. Le plus gros paraissant presque stable. Ceci se comprend si on considère la stabilité de ces structures d'un point de vue énergétique. En effet, une structure avec plus d'atomes aura tendance, en pratique, à être plus stable car les énergies aux frontières moins importantes relativement aux énergies à l'intérieur de la structure.

Quelle que soit la méthode de relaxation utilisée, la structure est instable. Bien que les méthodes soient différentes, les conditions de stabilités numériques peuvent être proches voire identiques. Une étude approfondie pourrait déterminer d'une part quelles sont les conditions de stabilité des schémas et d'autre part s'il est pertinent de persévérer avec ce schéma ou d'en développer un autre, voire de comprendre les raisons de ces instabilités.

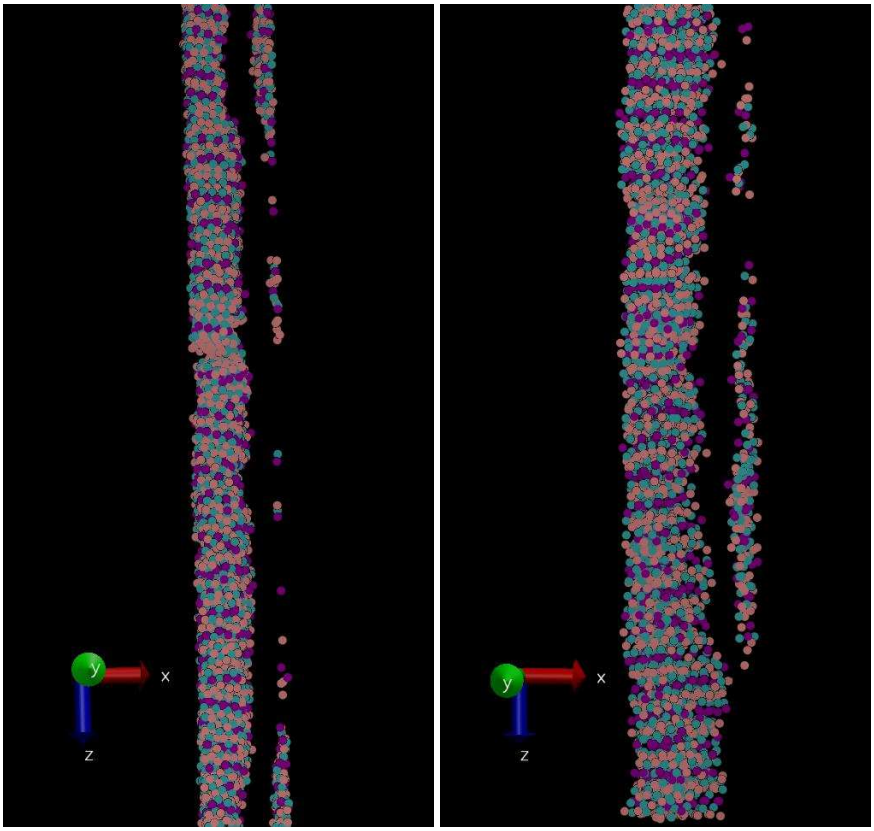

FIGURE 4.13 – Visualisations des nanofils de diamètres 2,1 nanomètres. Gauche : gradient conjugué. Droite : *quickmin*.

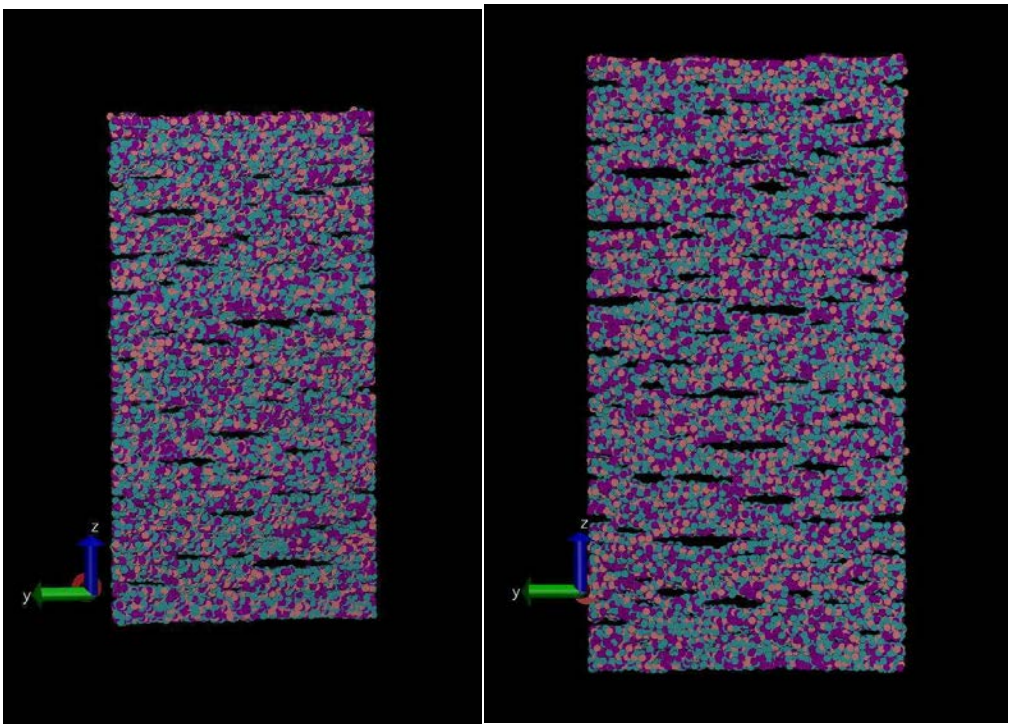

FIGURE 4.14 – Visualisations des nanofilms d'épaisseur 0,4 nanomètres. Gauche : gradient conjugué. Droite : *quickmin*.

Toutefois, ce type d'étude n'a pas pu faire l'objet de ce stage.

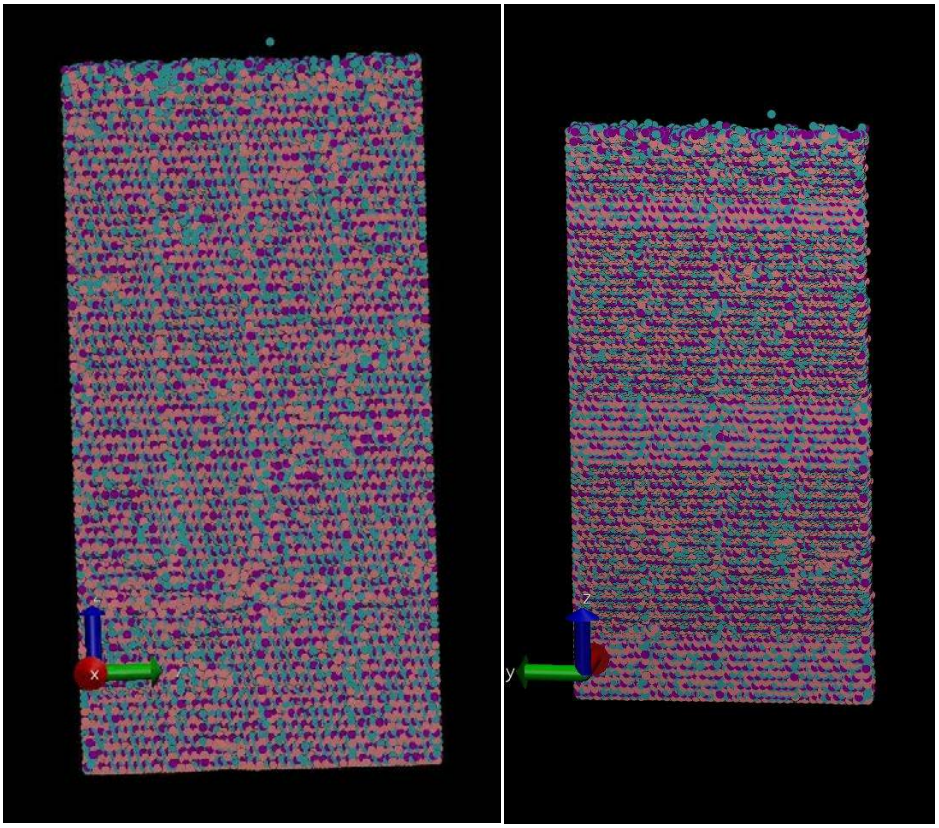

FIGURE 4.15 – Visualisations des nanofilms d'épaisseur 0,8 nanomètres. Gauche : gradient conjugué. Droite : *quickmin*.

Deuxième partie

Etude bibliographique

The thermal conductivity of Bi_2Te_3

Introduction

An ideal thermoelectric material it's considered to be a semiconductor with high electrical conductivity and low thermal conductivity. Thermoelectric (TE) materials are important because they can convert heat energy directly into electrical energy and vice versa. The performance of TE materials is characterized by the figure of merit ZT, which is a function of temperature (T in Kelvin), Seebeck coefficient (α), electrical conductivity (σ) and thermal conductivity (k) as follows : $ZT = \alpha^2\sigma T/k$. Bi_2Te_3 and its alloys have long been the best thermoelectric materials at room temperature with a ZT around 1. To enhance the functionality of TE materials, two primary methodologies are used : reducing the thermal conductivity or increasing the power factor. ($\alpha^2\sigma$) [27, 28]. The most common theoretical approaches for phonon thermal conductivity include Boltzmann Transport Equation (BTE), Monte Carlo simulations, and Molecular Dynamics (MD) simulations.
The Molecular Dynamics simulation technique is used to predict thermal transport properties. The parameters of a molecular dynamics simulation are : a group of atoms, interatomic potentials, and optionally, a set of constraints. There are two principal techniques used to evaluate the thermal conductivity with molecular dynamic simulations : the non-equilibrium molecular dynamics method (NEMD), and the equilibrium molecular dynamics method (EMD).
The nonequilibrium molecular dynamics (NEMD) method which is also called the direct method, proposed by Kotake and Wakuri [16], can be used to investigate the influence of superlattice periodicity and surface roughness on the thermal conductivity. For this, a temperature gradient is imposed across the structure under study by setting thermal power exchange between heat source and sink and measuring the resulting heat flux [18, 29]. For the EMD method (Shelling et al, 2002) the principle is based on the fact that at atomic scale the thermal fluctuations obeys macroscopic laws and the thermal conductivity can be extracted from the autocorrelation of the heat flux.
NEMD is often the method used for the investigation of nanostructures, while EMD is preferred for studying the bulk thermal conductivity.
Superlattices are periodic structures of layers made of two (or more) materials. The structure of Bi_2Te_3 contains 3 quintuples. Each of them is formed of 5 atomic layers : Te_1, Bi, Te_2, Bi and Te_1. The atomic layers of Te_1 are bound by Van Der Waals forces

and between the Bi and Te atomes exist electrostatic forces. The effective charges are assumed to be -0.26 for Te_1, 0.38 for Bi, and -0.24 for Te_2.
In many studies, the thermal conductivity, k, includes lattice thermal conductivity, k_l, and electrical conductivity, k_e : $k = k_l + k_e$. The lattice thermal conductivity depends on the presence of phonon scattering. The electrical thermal conductivity is determined by the Wiedemann-Franz relation $k_e = L\sigma T$, where L is the Lorentz number for a semiconductor.
Here, the molecular dynamics simulations are used to calculate the lattice thermal conductivity in both the in-plane and cross-plane directions.

This bibliographic report is divided into 4 parts :
- Bismuth telluride 3D structures ;
- Bismuth telluride 2D structures ;
- Bismuth telluride 1D structures ;
- Bismuth telluride mixed nanostrucures.

Chapitre 5

Bismuth telluride 3D structures

Introduction

Bulk Bi_2Te_3 thermal conductivity was reduced using several techniques, like : increasing annealing time, using HPS (High pressure sintering) samples instead of ZM (zone melting)samples, modifying the concentration of tellurium atom vacanices, increasing Umklapp scattering rate, using Cr doping, etc.

In the NEMD simulations, the heat flux is generated along the z direction. Using the two-body interatomic Morse potential developed by Qiu and Ruan [26], for a $8 \times 8 \times 4$ structure with 3840 atoms, it was found that the minimum thermal conductivity was 1.60 W/(mK) for a 300 K temperature [30]. The thermal conductivity of bismuth telluride decreases both in the presence of Bi or Te vacancies. The decrease is greater than 60% when the bismuth vacancy concentration is 5% and it is greater than 70% for a tellurium vacancy concentration of 4%. Speaking about the antisite defects, the decrease is smaller than in the vacancies case. At room temperature, some other experimental values were found : 1.57 W/(mK) by Goldsmid [31], 1.70 W/(mK) by Satterthwaire-Ure [32] and 0.88 W/(mK) by Kaibe et al [33].

Another study [26] using two-body interatomic potentials, *ab initio* calculations, for a system of $6 \times 6 \times 1$ hexagonal unit cells, involving 540 atoms, with NVE (number of atoms, volume and energy fixed) ensemble, was made and compared with experimental data. The predicted in-plane lattice thermal conductivities are about 15-20% less than the experimental values ; it was observed that increasing the temperature (from 150 to 500 K), the lattice thermal conductivities decrease and the lattice thermal conductivities in the cross-plane are smaller than in the in-plane values.

The thermoelectric properties of synthesized Bi_2Te_3 under different synthesis pressures have been investigated also. The minimum total thermal conductivity of synthesized Bi_2Te_3 was observed to be 1.03 W/(mK) at 365 K from 2 GPa synthesis pressure [34]. The lattice thermal conductivity increases with increasing temperature.

Using the Spark Plasma Sintering process, for a structure with an average grain size of 10 nm, the obtained results for samples prepared in the temperature range of 300° - 390° showed a thermal conductivity in the range 0.37-0.76 W/(m K) [35]. Such low thermal conductivity is the result of strong phonon scattering by grain boundaries and defects. The lattice thermal conductivity of samples prepared at 330 ° and 360 ° was 0.245 and 0.264 W/(mK). The authors conclude that lower temperature is preferable for sample preparation.

A study of screen-printed Bi_2Te_3 thick film using the optimization of the annealing process [36] showed a measured thermal conductivity in the range of 0.9-1.1 W/(mK), which does not show a strong dependence on the annealing time. The lower thermal conductivity is attributed to the high porosity of screen-printed Bi_2Te_3 film.

Using Bi_2Te_3 nanopowders, nanocrystalline Bi_2Te_3 samples were fabricated with high pressure sintering (HPS) technique under variable pressures [37]. A minimum grain size of 46 nm is achived at 2 GPa which is preferred for thermal conductivity reduction. The thermal conductivity is significantly reduced in HPS samples compared with the zone melting (ZM) sample. For example, the 2 GPa sample exhibits the lowest thermal conductivity of 0.77 W/(mK) at room temperature. It falls by 40% as compared to the zone melting sample. The 2 GPa HPS sample has a drastically lower lattice thermal conductivity, which is about 40% at 300 K and 33% at 400 K of the correspondent values of the ZM sample.

Using a tellurium evaporation annealing method to control the carrier concentration of sintered *p*-type $(Bi,Sb)_2Te_3$ compounds, with *ab initio* density functional theory (DFT) calculation [38], the thermal conductivity at 300 K ranged between 1.20 and 1.25 W/(mK). To sample the Brillouin zone, a Gamma point mesh of $5 \times 5 \times 1$ was used for a 2×2 unit cell. The unit cell of the model system consists of ten layers of atomic stacking in the (0001) direction with 20 Å of vacuum space. It has been shown that the total and lattice thermal conductivity were reduced with increased annealing time despite the increase in carrier concentration. This decrease may be related to phonon scattering by the point defects newly introduced within the samples during the annealing process.

Another study [39] uses the density functional theory (DFT), molecular dynamics (MD) simulations, and Boltzmann transport equation (BTE) combined to calculate the TE transport properties of Bi_2Te_3. The interatomic potentials involving the anharmonic terms have been developed by fitting the energy surface from the *ab initio* calculations. The MD simulations were performed using a system consisting of $6 \times 6 \times 1$ hexagonal unit cells and involving 540 atoms. The temperatures considered were from 100 to 400 K, with an interval of 50 K. The time step was chosen as 10 fs with a Verlet algorithm implementation, an NPT (constant number of atoms, pressure and temperature) ensemble, and an NVE (constant number of atoms, volum and temperature) ensemble used to rich thermal equilibrium. The calculated in-plane and cross-plane thermal conductivities are higher than the experimental results (considering the various defects : isotopes, displacements, lamellae, etc.), and the calculated cross-plane thermal conductivity is lower than the in-plane, which was expected. The lattice thermal conductivities along the in-plane and cross-plane directions are calculated in a temperature range from 150

to 450 K using MD combined with the Green-Kubo (GK) autocorrelation decay method.

Speaking about the technique of annealing, several precessing time (30, 70, 150, 250, 350, and 500 hours) were studied [40] using three primary Bi_2Te_3 phase crystallite orientations in (015),(1010) and (0015) directions, respectively, with silicon nano inclusions. The average crystallite sizes were found to be 23 nm, 34 nm, 57 nm, and 70 nm for the 250 hours, 350 hours, and 500 hours, respectively. The thermal conductivity decreases with the increasing of the temperature up to approximately 425 K. A significant reduction ($\simeq$ 40%) in k was observed immediately after the sample was annealed for 30 h. With an increase in the annealing time, the k was found to remain between the range of 0.7 W/(mK) and 0.8 W/(mK). Figure 5.1 summarize in one single plot all the minimum values of the thermal conductivity obtained by several authors as a function of the temperature.

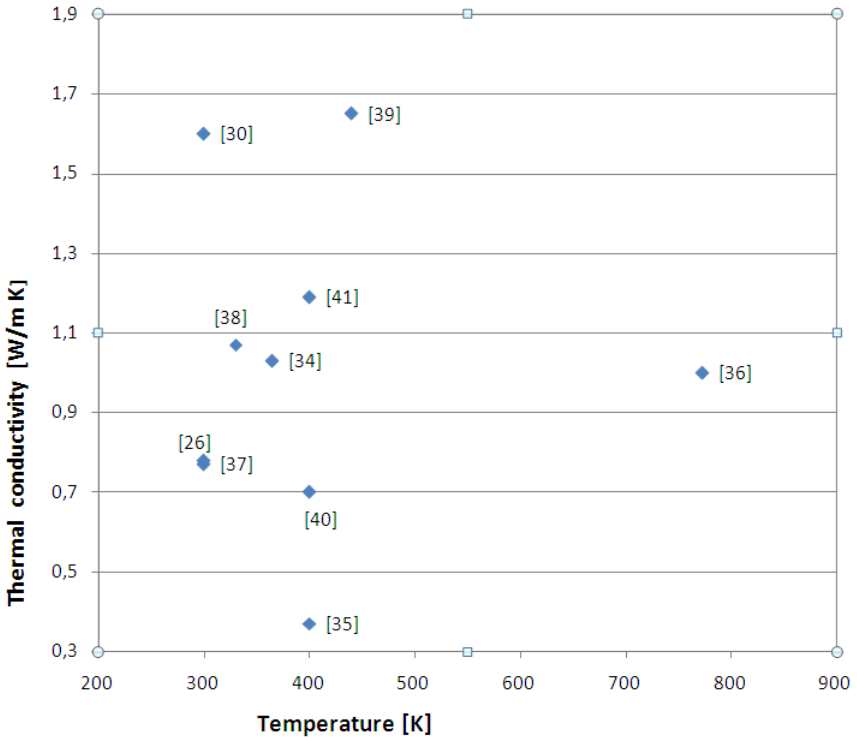

FIGURE 5.1 – The minimum of the bulk Bi_2Te_3 thermal conductivity. The references can be found in Table 5.1.

Conclusion

The thermal conducticity was reduced by increasing annealing time, using HPS samples instead of ZM samples, modifying the concentration of tellurium atom vacancies, increasing Umklapp scattering rate. A high porosity gives a lower thermal conductivity. It has been shown that the total and lattice thermal conductivity ($k = k_l + k_e$) were reduced with increased annealing time despite the increase in carrier concentration.

Table 5.1 – Minimal bulk Bi_2Te_3 thermal conductivity

No	Temperature [K]	Thermal conductivity [W/(mK)]	Type	References
1	300	1.60	Lattice	[30]
2	400	1.19	Total	[41]
3	440	0.92	Lattice	[39]
4	300	0.78	Lattice	[26]
5	330	1.07	Total	[38]
6	300	0.77	Total	[37]
7	400	0.70	Total	[40]
8	773	1.00	-	[36]
9	400	0.37	Total	[35]
10	365	1.03	Total	[34]

Chapitre 6

Bismuth telluride 2D structures

Introduction

Molecular dynamics simulations can be used to predict the thermal conductivities of Bi_2Te_3. It was found that the nanosized powders can reduce the thermal conductivity more efficiently than the electrical conductivity.

The measurement of thermoelectric properties of bismuth telluride nanoplates with 9 to 25 nm thickness [42] does not show a strong dependence on temperature between 9.2. and 20.9 nm thick, increasing with the temperature rising. Oppositely, for the 13.1 nm thick NP (nanoplate) the variation of the thermal conductivity exhibits a small peak at a temperature close to 100 K. The strongest temperature dependence of k was found for the NP with the 25.2 nm thickness.

Different samples ($Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ and $Bi_2Te_{2.85}Sb_{0.15}$) with about 50 nm in diameter or width and several micrometers in length, were used to predict the thermal conductivity [43]. The density playes an important role in the thermal conductivity ; as conclusion, the $Bi_2Te_{2.85}Sb_{0.15}$ samples have lower thermal conductivities than the $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ samples.

A study about the structural and thermoelectric properties of epitaxially grown Bi_2Te_3 thin films and superlattices [44] had as result a variation of the thermal conductivity between 1.60 W/(mK) for Bi_2Te_3 thin films and 1.01 W/(mK) for a 10 nm SL (superlattice). At 300 K the thermal conductivity of Bi_2Te_3 thin films and SL was found to be 1.1-1.7 times smaller than in the buk. The thermal conductivity decreases with decreasing SL period.

Another study [45] about 2D nanowires used Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 nanostructures to decrease the thermal conductivity. The simulations were made using the Boltzmann Transport Equation (BTE). Nanowire composites are attractive for thermoelectric applications for their "size-effect" and "effect of atomic percentage". The superlattice consists of periodically repeating stacks of Bi_2Te_3 on Sb_2Te_3 layers with heat transport across the

layers. The nanowire composite consists of an array of Sb_2Te_3 wires aligned parallel to each other and embedded in the host material of Bi_2Te_3. The parameters that affect the thermal characteristics of the superlattice and the nanowire composite are the Sb_2Te_3 film thickness for the superlattice and wire size ($L_{Sb_2Te_3}$) for the nanocomposite, atomic percentage of Sb_2Te_3, and the interface specularity parameter p. It has been shown a reduction in the thermal conductivity with decreasing period thickness of the superlattice. For thickness values less than 50 nm, the thermal conductivity increases and approaches the bulk value. An increase in the thermal conductivity was observed with increasing the values of p.

A molecular study [46] about the thermal conductivity prediction and analysis of few-quintuple Bi_2Te_3 thin film, using Verlet algorithm with NVT (number of atoms, volume and temperature fixed) and NVE ensembles, shows the lattice thermal conductivity as a function of the number of QLs (Quintuple layers). When the number of QLs decreases from 12 to 3, the thermal conductivity decreases as expected from the classical size effect for thin films. The minimum of the thermal conductivity (1.1 W/(mK)) is seen to be at 3 QLs, and from 3 to 1 the thermal conductivity is increasing.
All these results are summarized in Figure 6.1.

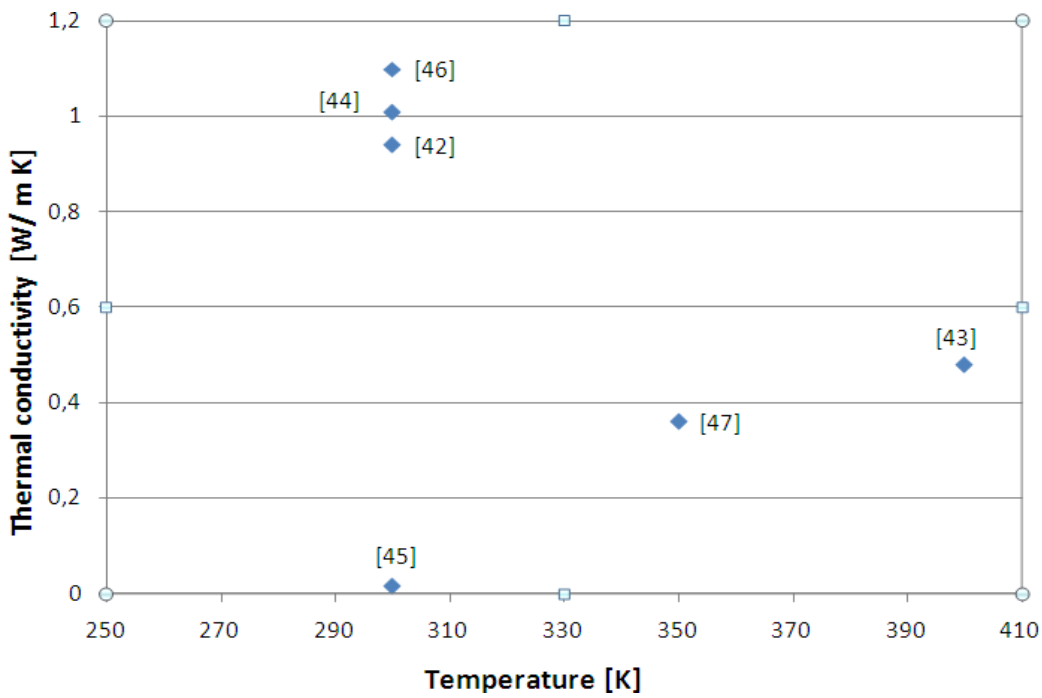

FIGURE 6.1 – The minimum thermal conductivity of 2D Bi_2Te_3 structures . The references can be found in Table 6.1 .

Conclusion

Many studies were made to predict the thermal conductivity of bismuth telluride 2D. In conclusion, the thermal conductivity may be reduced by modifying the specularity parameter p, the number of quintuples or the thickness. The thermal conductivity decreases with decreasing the thickness or the SL period.

TABLE 6.1 – Nanoplates Bi_2Te_3 minimal thermal conductivity

No	Temperature [K]	Thermal conductivity [W/(mK)]	Type	References
1	300	1.10	Lattice	[46]
2	300	0.94	Total	[42]
3	300	0.02	Lattice	[45]
4	350	0.36	Lattice	[47]
5	300	1.01	Lattice	[44]
6	400	0.48	-	[43]

Chapitre 7

Bismuth telluride 1D structures

Introduction

The characterization of nanowires (NW)properties, such as structural, electrical, or thermal properties, is important to ensure their use in different technologies. Many studies using Bi_2Te_3 1D nanostructures showed a reduction of the thermal conductivity by modifying different parameters : the doping (Sb, Se), the temperature, the stoichiometry or the diameter/length. For each of them, it was observed a reduction of the thermal conductivity comparing with the bulk.

The thermal conductivities of semiconductor (bismuth-telluride)-semimetal (antimony) superlattice nanostructures [48] show the effect of varying the ratio of the superlattice nanowire segment lengths (L) of Sb and Bi_2Te_3 for : (i) L_{Sb}=$L_{\mathrm{Bi_2Te_3}}$; (ii) L_{Sb}=0.25 x $L_{\mathrm{Bi_2Te_3}}$; (iii)L_{Sb}=0.5 x $L_{\mathrm{Bi_2Te_3}}$; (iv) L_{Sb}=2.0 x $L_{\mathrm{Bi_2Te_3}}$; (v) L_{Sb}=4.0 x $L_{\mathrm{Bi_2Te_3}}$. The thermal conductivity was reduced either with a reduction of segment lengths (L_{Sb} and $L_{\mathrm{Bi_2Te_3}}$), or with a reduction of nanowire diameter. For a segment length of 1 nm, the thermal conductivity of the semiconductor-semimetal superlattice nanostructure is $\simeq$ 0.21 W/(mK). As conclusion, the thermal conductivity of the nanowire is minimized when the Sb segment length is lower than the Bi_2Te_3 segment length.

The optimisation of the thermoelectric performances [49] of Bi_2Te_3 nanowires with two typical growth orientations of [110] and [210], using the non-equilibrium molecular dynamics simulations (NEMD) with the two-body and three-body potentials, the Müller-Plathe algorithm [50], NVT and NVE ensembles, for a nanowire divided into 40 equal segments (the 1st and 21st ones are defined as the cold and hot regions, respectively), showed that the thermal conductivity was calculated to be 0.406 W/(mK). The temperature gradient was evaluated by linear fit of the temperature profile between the hottest and coldest region. The thermal conductivity was calculated using Fourier's law : $k = J/(A \cdot \nabla T)$, where J is the heat flux, A is the cross-sectional area of the system and ∇T is the temperature gradient. It was found that increasing temperature, the lattice thermal conductivity decreases from 0.37 W/(mK) at 200 K and reaches its minimum of 0.23 W/(mK) at 300 K. Above 300 K, the lattice thermal conductivity

increases with temperature.

The thermoelectrical properties of n-type Bi_2Te_3 nanorods (NRs) were investigated [51] at the temperature from 250 to 355 K. The thermal conductivity increases with the temperature ; at 300 K the thermal conductivity was found to be 0.43 W/(mK).

A molecular dynamics study [52] about the lattice thermal conductivity reduction in Bi_2Te_3 nanowires : SMNW (with atomically smooth), and STNW (with sawtooth rough surface) with diameters ranging from 3 to 30 nm, performed with MD simulations, using the BTE and the three-body and two-body potentials, showed a reduction of 30%-40% for SMNW with diameter below 10 nm, and a reduction of $\simeq$ 55% for STNW. The thermal conductivity decreases with decreasing diameter down to 4 nm. At room temperature, the minimal lattice thermal conductivity was 0.43 W/(mK).

Modifying the stoichiometry of bismuth telluride, it was found that a single crystalline $Bi_{1.75}Sb_{0.25}$ $Te_{2.02}$ nanowire [53] of 250 nm diameter (with growth direction along [110]) has a thermal conductivity which increases from 0.5 W/(mK) at 10 K to 1.2 W/(mK) at 120 K, followed by a slight increase to 1.4 W/(mK) at 300 K. It was observed that low-temperature thermal conductivity of bismuth -antimony-telluride nanowire at 20 K is about six times lower than the one of its bulk counterpart.

Eletrodeposited bismuth telluride nanowires were also investigated for their thermoelectric and structural characterizations [54]. There have been used 3 samples with : 55 $\pm$ 1 nm, 52 $\pm$ 3 nm, and 55 $\pm$ 4 nm diameter, and as result, the thermal conductivity values of samples 1 and 2 were lower than the bulk or NW sample 3. The electron contribution (k_e) to the thermal conductivity has been calculated using Wiedemann-Franz law and then assuming that : $k_l = k - k_e$.

Electronic structure of p-type bismuth telluride nanowires [55] with the growth directions [110] and [015] showed that the maximum thermal conductivity of the p-type nanowire 0.42 W/(mK)(1.8 W/(mK)) is less than that of the intrinsic nanowire 2.5 W/(mK) (6 W/(mK)) with the same thickness 7 nm (15 nm). This increase is due to the carrier mass temperature dependence in the intrinsic nanowire. For the 7 x 7 nm^2 the thermal conductivity increases with increasing the excess hole concentration. For the p-type nanowire with thickness 7 nm, the thermal conductivity at 300 K was 0.31 W/(mK). The nanowires with smaller cross sections have smaller thermal conductivities.

The thermoelectrical properties of the electrodeposited bismuth telluride nanowires [56] were also measured for different diameters (120, 100, 81, 75, 67, 57.5, 43.5 nm). The thermal conductivities have been calculated using the Wiedemann-Franz law as previously. At 300 K, the thermal conductivity was 0.81 W/(mK) for the nanowire with 67 nm diameter. The thermal conductivity decreases with decreasing the diameter.

The thermoelectrical properties of $Bi/Bi_{14}Te_6$ axial heterostructure nanowires [57] for different diameters, showed that the thermal conductivity was 0.92 W/(mK) for the 107 nm diameter nanowire and 1.18 W/(mK) for the 317 nm diameter nanowire at room temperature. At room temperature, the thermal conductivities of $Bi/Bi_{14}Te_6$ nanowires are smaller than for Bi nanowire.

The thermoelectrical properties of ultrathin Bi_2Te_3 nanowires [58] with the average diameter between 5 and 8 nm showed that using a temperature between 300 to 400 K, the thermal conductivity changes surprisingly : 1.42 W/(mK) at 300 K, and decrease to 0.92 W/(mK) at 370 K. After that, the thermal conductivity increases to 1.19 W/(mK) at 400 K.
Hereafter, in Figure 7.1 there are plotted the minimum values of the Bi_2Te_3 nanowires.

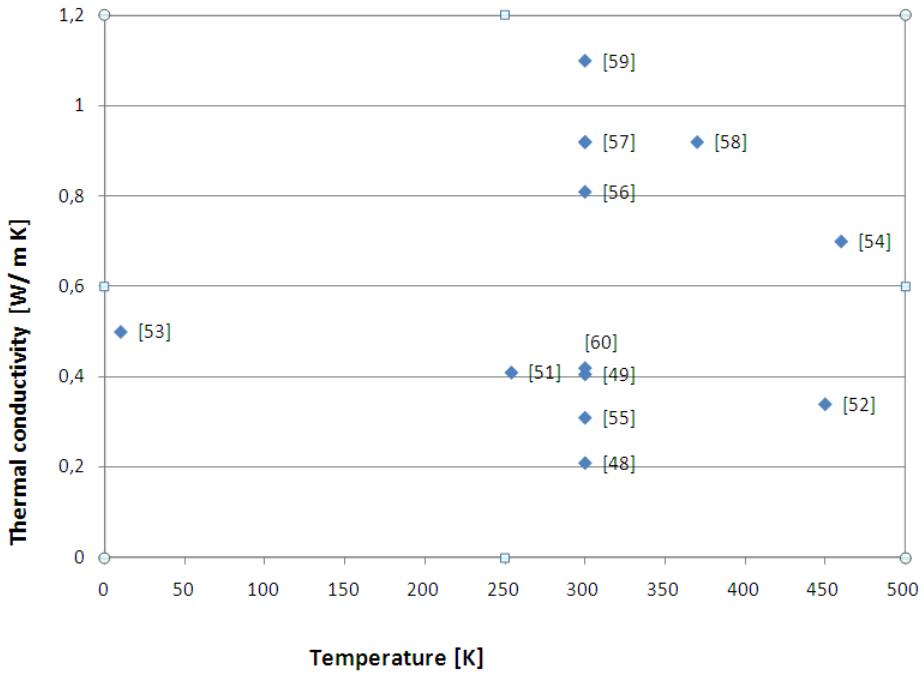

FIGURE 7.1 – The minimum thermal conductivity of Bi_2Te_3 nanowires. The references can be found in Table 7.1.

Conclusion

For Bi_2Te_3 nanowires, the thermal conductivity was reduced by modifying the doping (Sb,Se), the temperature, the stoichiometry or the diameter/length. The thermal conductivity was reduced either with a reduction of segment lengths or with a reduction of nanowire diameter. It also proved that one-dimensional nanostructure of thermoelectric materials can indeed decrease the thermal conductivity through enhancing the phonon scattering effect [48].

Table 7.1 – Nanowires Bi_2Te_3 minimal thermal conductivity

No	Temperature [K]	Thermal conductivity [W/(mK)]	Type	References
1	460	0.70	Total	[54]
2	300	0.41	Lattice	[49]
3	370	0.92	Total	[58]
4	300	0.92	Total	[57]
5	300	0.81	Total	[56]
6	300	1.10	Total	[59]
7	300	0.31	Total	[55]
8	10	0.50	Total	[53]
9	254	0.41	Total	[51]
10	300	0.42	Total	[60]
11	300	1.37	Total	[61]
12	300	0.21	Lattice	[48]
13	450	0.34	Lattice	[52]

Chapitre 8

Bi_2Te_3 mixed nanostrucures

Introduction

The change of thermal conductivity due to porosity has been also studied [58]. The thermoelectrical properties of Bi_2Te_3 nanocomposites were examined by modifying the amount of the composites (Tl : Thallium). The thermal conductivity of porous samples was also been examined.

The doped n-type Bi_2Te_3 nanoplates with a length of $\simeq$ 0.5-2 μm, and the thickness $\simeq$ 100 nm [62] were used to predict the thermal conductivity, and it was showed that the lattice thermal conductivity decreased by 18% compared with that of that undoped compounds. With an increase in nanoplate content from 0 to 15 wt%, the thermal conductivity decreases from 1.59 to 1.36 W/(mK).

Modeling transport properties in porous materials [58], a relative reduction larger than 60% in the lattice thermal conductivity of porous sample was obtained (compared to the $\simeq$ 20% reduction in electrical conductivity). At room temperature, the thermal conductivity was found to be 1.2 W/(mK).

A study using T-Shaped Bi_2Te_3 -Te heteronanojunctions [47] with an unique crystallographic relationship of $[2\overline{1}\overline{1}0]_{Bi_2Te_3}$ // $[2\overline{1}\overline{1}0]_{Te}$ and $[0001]_{Bi_2Te_3}$ // $[0001]_{Te}$ showed that the thermal conductivity at 300K was 0.96 $\pm$0.05 W/(mK), increasing to 1.27 $\pm$0.06 W/(mK) at 420K. The lower thermal conductivity resulted from the enhanced phonon scattering caused by the numerous interfaces present in the Bi_2Te_3 nanoplate-Te nanorod composites.

Bi_2Te_3, together with its compounds Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3, have been identified as the most promising materials systems [63] with which to realize three-dimensional (3D) topological insulator (Tl). The crystal structure of $TlBiTe_2$ is typified by (Te-bi-Te-Tl) type of layers. The thermal conductivity increaseas with decreasing of Tl amount.

Conclusion

The thermal conductivity was also reduced by increasing the nanoplate content, modifying the amount of the composites (Tl) or the porosity.
The values of these thermal conductivities obtained can be found in Table 8.1.

TABLE 8.1 – Mixed Bi_2Te_3 thermal conductivity at 300 K

No	Temperature [K]	Thermal conductivity [W/(mK)]	Type	References
1	300	1.36	Total	[62]
2	300	0.96	-	[64]
3	300	1.20	Total	[58]

Conclusion

Ce travail présente une utilisation possible de la dynamique moléculaire. On a vu au chapitre 2 comment l'expliquer pour déterminer la conductivité thermique. En utilisant une structure d'atomes et des potentiels interatomiques adaptés, on peut modéliser des problèmes physiques variés. Les simulations sur ces structures sont faites en utilisant le logiciel LAMMPS. Chaque simulation dépend principalement de la taille de la structure. Pour avoir une très bonne precision, il est nécessaire d'avoir un grand nombre de pas de temps.

L'objectif de ce stage était de calculer la conductivité thermique pour différents nanofils. Les dimensions des nanofils sont choisies de façon à avoir un nombre entier des mailles primitives du motif cristallin. On a vu que pour pouvoir calculer la conductivité thermique d'un nanofil, la structure doit être bien relaxée. Ceci a engendré des difficultés représentées par les paramétres utilisés dans la commande de relaxation. Pour trouver exactement les paramétres dont on a besoin pour relaxer les structures choisies, des equations numériques doivent être résolues.

Le chapitre 4 donne les résultats des types de relaxation essayés. Il n'a pas été possible de modéliser des structures stables pour calculer la conductivité thermique des nanofils de tellure de bismuth par dynamique moléculaire.

Des problèmes de stabilités numériques des schémas de résolution en sont probablement la raison.

Bibliographie

[1] C. Kittel. *Introduction to solid state physics.* John Wiley ans sons, Philiadelphia, 8 edition, (2004).

[2] A. Einstein. Die plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen warme. *Annalen der Physik*, 22 :180–190, (1907).

[3] P. Debye. Zur theorie der spezifischen warmen. *Annalen der Physik*, 344 :798–8390, (1912).

[4] P. Chantrenne, J.L. Barrat, X. Blase, and J.D. Gale. An analytical model for the thermal conductivity of silicon nanostructures. *Journal of applied physics*, 97 :104318, (2005).

[5] C. Abs da Cruz, K. Termentzidis, P. Chantrenne, and Xavier Kleber. Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires : Influence of interatomic potentials and boundary conditions. *Journal of applied physics*, 110 :034309, (2011).

[6] R. Peierls. Zur kinetischen theorie der wärmeleitung in kristallen. *Annalen der Physik*, 395 :1055–1101, (1929).

[7] C. BECQUART and M. PEREZ. Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux. *Techniques de l'ingénieur*, RE136, (2010).

[8] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165 :201, (1968).

[9] J.P.Nougier. *Methodes de calcul numerique.* Masson, Paris, (1989).

[10] J. E. Lennard Jones. On the determination of molecular fields. *Proceedings of the Royal Society London A*, 106 :463–477, (1924).

[11] F. H. Stillinger. On the determination of molecular fields. *Phys. Rev. B*, 31(8) :5262–5271, (1985).

[12] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 38 :165203, (1988).

[13] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 72 :2384, (1985).

[14] P. Chantrenne and S. Volz. Etude par dynamique molculaire : Introduction. *Techniques de l'Ingénieur*, 126 :BE 8290, (2002).

[15] B. Alder and T. Wainwriight. Studies in molecular dynamics. i. general method. *Journal of Chemical Physics*, 31 :459, (1959).

[16] S. Kotake and S. Wakuri. Molecular-dynamics study of heat-conduction in solid materials. *JSME INTERNATIONAL JOURNAL SERIES B-FLUIDS AND THERMAL ENGINEERING*, 37 :103–108, (1994).

[17] J. Hansen and I. Mc Donald. *Theory of Simple Liquids.* Academic Press, 2006.

[18] P. Chantrenne and J.L. Barrat. Finite size effects in determination of thermal conductivities : comparing molecular dynamics results with simple models. *Journal of Heat Transfert*, 126 :577–585, (2004).

[19] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, , and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Phys. Rev. B*, 65 :144306, (2002).

[20] K. Termentzidis, P. Chantrenne, and P. Keblinski. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces. *Physical Review B*, 79 :214307, (2009).

[21] K. Termentzidis and S. Merabia. *Molecular Dynamics - Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy, Chap :05.* In tech, (2012).

[22] E.T. Swartz and R.O. Pohl. *Rev. Mod. Phys.*, 61(3) :605–668, (1989).

[23] M. G. Kanatzidis, J. He, and V. P. Dravid. High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach. *Materials Today*, 5 :166, (2013).

[24] P.Diaz-Chao, M. Martín-Gonzalez, and O.Caballero-Calero. Nanoengineering thermoelectrics for 21st century : Energy harvesting and other trendsinthe fieldh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24 :288–305, (2013).

[25] V.Jean. *Modélisation du transport de phonon dans les semi-conducteurs nanostructurés.* PhD thesis, Université de Lorraine, (2014).

[26] B. Qiu and X. Ruan. Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity of bismuth telluride using two-body interatomic potentials. *Phys. Rev. B*, 80 :165203, (2009).

[27] D. W. Rowe. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano.* CRC/Taylor and Francis, Boca Raton, (2006).

[28] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y.Tang, R.G. Yang, H.Lee, D.Z. Wang, Z. Ren, J.P. Flreurial, and P. Gogna. *Adv. Mater*, 19 :1043, (2007).

[29] P. Chantrenne and J. L. Barrat. *Superlattices Microstruct*, 35 :173, (2004).

[30] K.Termentzidis, O.Pokropyvnyy, M.Woda, S.Xiong, Y. Chumakov, P.Cortona, and S.Volz. *Journal of Applied Physics*, 113 :013506, (2013).

[31] H. J. Goldsmid. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*, 69 :203, (1956).

[32] C. B. Satterthwaire and R.W. Ure. *Phys. Rev*, 108 :1164, (1957).

[33] H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, and I. Nishida. *J.Phys. Chem. Solids*, 50 :945, (1989).

[34] X.Guo, X.Jia, K.Jie, H.Sun, Y.Zhang, B.Sun, and H.Ma. *Chemical Physics Letters*, 568 :190–194, (2013).

[35] X.Chen, F.Li, Y.Dong, B.Liang, L.Wang, L.Chen, and W.Jiang. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 :2096–2099, (2012).

[36] J.H.We, S.J.Kim, G.S.Kim, and B.J.Cho. *Journal of Alloys and Compounds*, 552 :107–110, (2013).

[37] F.Yu, B.Xu, J.Zhang, D.Yu, J.He, Z.Liu, and Y.Tian. *Materials Research Bulletin*, 47 :1432–1437, (2012).

[38] D.H.Kim, I.H.Kwon, C.Kim, B.Han, H.J.Im, and H.Kim. *Journal of Alloys and Compounds*, 548 :126–132, (2013).

[39] B.L.Huang and M.Kaviany. *Physical Review B*, 77 :125209, (2008).

[40] N.Satyala, A.T.Rad, Z.Zamanipour, P.Norouzzadeh, J.S.Krasinski, and D.Vashaee. *Journal of Applied Physics*, 115 :044304, (2014).

[41] P.Puneet, R.Podilq, M.Karakaya, S.Zhu, T.M.Tritt, M.S.Dresselhaus, and A.M.Rao. *Scientific Reports*, 3 :3212, (2013).

[42] M.T.Pettes, J.Maassen, M.S.Lundstrom I.Jo, and L.Shi. *Nano Lett.*, 13 :5316–5322, (2013).

[43] H.L.Ni, X.B.Zhao, T.J.Zhu, X.H.Ji, and J.P.Tu. *Journal of Alloys and Compounds*, 397 :317–321, (2005).

[44] N.Peranio, O.Eibl, and J.Nurnus. *Journal of Applied Physics*, 100 :114306, (2006).

[45] A.Pattamatta and C.K.Madnia. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 :860–869, (2009).

[46] B.Qiu and X.Ruan. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :183107, (2010).

[47] Z.Sun, S.Liufu, Q.Yao, and L.Chen. *Materials Chemistry and Physics*, 121 :138–141, (2010).

[48] D. Pinisetty and R.V. Devireddy. *Acta Materialia*, 58 :570–576, (2010).

[49] H.Y.Lv, H.J.Liu, J.Shi, X.F.Tang, and C.Uher. *J. Mater. Chem. A*, 1 :6831–6838, (2013).

[50] F. Muller-Plathe. *J. Chem. Phys.*, 106 :6082, (1997).

[51] G.Yuan, Y.Li, N.Bao, J.Miao, C.Ge, and Y.Wang. *Materials Chemistry and Physics*, 143 :587–594, (2014).

[52] B.Qiu, L.Sun, and X.Ruan. *Physical Review B*, 83 :035312, (2011).

[53] P.Lee, H.Chen, C.Tseng, W.Lai, C.Lee, C.g, and Y.Chen. *Chinese Journal of Physics*, 51, (2013).

[54] A.Mavrrokefalos, A.L.Moore, M.T.Pettes, L.Shi, W.Wang, and X.Li. *Journal of Applied Physics*, 104 :104318, (2009).

[55] I.Bejenari and V.Kantser. *Physical Review B*, 78 :115322, (2008).

[56] J.Zhou, C.Jin, J.H.Seol, X.Li, and L.Shi. *Applied Physics Letters*, 87 :133109, (2005).

[57] J.Kang, W.Shim, S.Lee, J.W.Roh, J.S.Noh, P.W.Voorhees, and W. Lee. *J. Mater. Chem. A*, 1 :2395, (2013).

[58] L.A.Jauregui H.Yang X.Xu Y.P.Chen Y.Wu G.Zhang, B.Kirk. *Nano Letters*, 1 :2395, (2012).

[59] K.G.Biswas, T.D.Sands, B.A.Cola, and X.Xu. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :223116, (2009).

[60] K.Wang, H.W.Liang, W.T.Yao, and s.H.Yu. *J. Mater. Chem.*, 21 :15057, (2011).

[61] M. M. Rojo, S. Grauby, J-M Rampnoux, O. Caballero-Calero, M. Martin-Gonzalez, and S. Dilhaire. *Journal of Applied Physics*, 113 :054308, (2013).

[62] X.A.Fan, J.Y.Yang, Z.Xie, K.Li, W.Zhu, X.K.Duan, C.J.Xiao, and Q.Q.Zhang. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 40 :5975–5979, (2007).

[63] H.Chi, W.Liu, K.Sun, X.Su, and G.Wang. *Physical Review B*, 88 :045202, (2013).

[64] L.Cheng, Z.G.Chen, L.Yang, G.Han, H.Y.Xu, G.J.Snyder, G.Q.Lu, and J.Zou. *J. Phys. Chem. C*, 24 :5065–5070, (2013).